Е. Ф. БЕЛЕНЬКИЙ
И. В. РИСКИН

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПИГМЕНТОВ

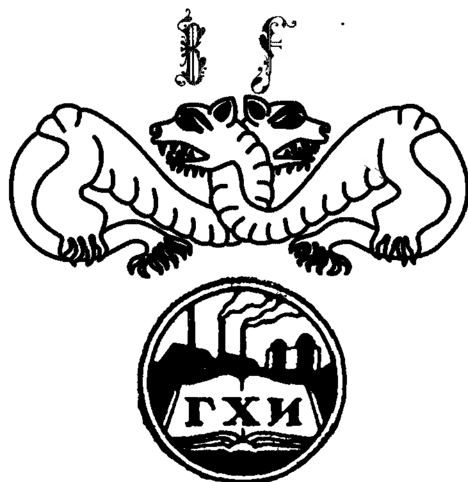
ГОСХИМИЗДАТ
1960

Е. Ф. БЕЛЕНЬКИЙ · И. В. РИСКИН

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПИГМЕНТОВ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования РСФСР в качестве учебного пособия для химико-технологических специальностей высших учебных заведений



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД · 1960

667
43 Бел

32-5-2

В книге рассмотрены химия и технология пигментов, аппаратурное оформление процессов, их физико-химические основы, а также свойства и применение пигментов.

Предназначается в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов и техникумов, а также в качестве руководства для инженерно-технических работников лакокрасочной промышленности.

Е. Ф. Беленький · И. В. Рискин

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПИГМЕНТОВ

Редактор *Е. С. Айзенберг*. Техн. редактор *Т. А. Фомкина*
Корректоры: *К. А. Ланская, Л. М. Танезер*

Подписано к печати 28/X 1960 г. М-46279. Формат бумаги 60×92[1]/16. Тираж 10 000 экз. Печ. л. 47,25. Уч.-изд. л. 49,03. Заказ № 1674. Цена 18 р. 70 к. с 1/I 1961 г. цена 1 р. 87 к.

ГОСХИМИЗДАТ. Ленинградское отделение. Ленинград, Невский пр., 28.

Типография № 2 им. Евг. Соколовой УПП Ленсовнархоза.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 9
Введение 11

Пигменты и их основные свойства

Глава I. **Назначение пигментов** 15

Классификация коррозии 16
Химическая коррозия (18). Электрохимическая коррозия (23).
Применение пигментов 30

Глава II. **Основные свойства пигментов** 35

Цвет 35
Природа света (35). Систематика цветов (36). Цветовые ощущения (40). Сложные и дополнительные цвета (42). Окраска прозрачных и непрозрачных тел (43). Смешение цветов (45). Оптические явления в красочной пленке (45). Измерение цвета (48). Графическое изображение цвета (57). Цвет пигментов (61).
Укрывистость 67
Интенсивность 72
Маслоемкость 74
Дисперсность 77
Светостойкость 83
Меление 87
Химический состав 89
Классификация пигментов 91
Литература к главам I, II 93

Белые пигменты

Глава III. **Цинковые белила** 95

Состав, свойства и области применения (96). Химические основы процесса и способы производства (97).
Вельц-окись цинка 126

Глава IV. **Титановые белила** 131

Двуокись титана 131
Состав, свойства и области применения (131). Химические основы процесса (138). Сырье (151). Технологический процесс (155).

Глава V. **Литопон** 195
Состав, свойства и области применения (196). Химические основы процесса (198). Технологический процесс (201).
Сульфопон 242

Глава VI. **Свинцовые белила** 244
Карбонатные свинцовые белила 244
Состав, свойства и области применения (244). Химические основы процесса (245). Технологический процесс (253).
Некарбонатные свинцовые белила 262

Глава VII. **Белые пигменты для водных связующих** 264
Бланфикс 264
Известь 267
Мел 268

Литература к главам III—VII 269

Серые и черные пигменты

Глава VIII. **Металлические порошки** 271
Алюминиевая пудра 271
Состав, свойства и области применения (271). Технологический процесс (275).
Цинковая пыль 276

Глава IX. **Сажа и черни** 277
Сажа 277
Состав, свойства и области применения (278). Химические основы производства (283). Технологический процесс (285).
Черни 302

Литература к главам VIII—IX 304

Желтые, оранжевые и красные пигменты (305—306)

Глава X. **Желтые свинцовые крона** 307
Состав, свойства и области применения (307). Химические основы процесса (310). Технологический процесс (320).

Глава XI. **Оранжевые и красные свинцовые крона** 336
Оранжевый крон 336
Состав, свойства и области применения (336). Химические основы процесса (337). Технологический процесс (339).
Красный крон 343
Свинцово-молибдатный крон 345
Состав, свойства и области применений (345). Химические основы процесса (346). Технологический процесс (351).

Глава XII. **Цинковые крона** 357
Состав, свойства и области применения (357). Химические основы процесса (364). Технологический процесс (370).

Глава XIII. **Стронциевые и бариевые крона** 378
Стронциевый крон 378

Барий-калиевый хромат 380
Состав, свойства и области применения (380). Химические основы и технология процесса (380).

Глава XIV. **Кадмиевые пигменты** 384

Желтый кадмий 384
Состав, свойства и области применения (384). Химические основы процесса (385). Технологический процесс (393).
Красный кадмий 401
Состав, свойства и область применения (401). Химические основы процесса (402). Технологический процесс (406).

Глава XV. **Ртутная киноварь** 412

Состав, свойства и области применения (412). Химические основы процесса (413). Технологический процесс (415).

Глава XVI. **Искусственные железоокисные пигменты** 419

Желтые железоокисные пигменты (420)

Состав, свойства и области применения (421). Химические основы процесса (422). Технологический процесс (427).

Красные железоокисные пигменты (439)

Состав, свойства и области применения (440). Химические основы процесса (440). Технологический процесс (444).

Черные железоокисные пигменты (460)

Состав, свойства и области применения (460). Химические основы процесса (460). Технологический процесс (462).

Коричневые железоокисные пигменты (464)

Глава XVII. **Природные железоокисные пигменты** 467

Желтые природные пигменты (467)

Охра 469
Сиена 473

Красные природные пигменты (474)

Мумия 475
Железный сурик 477
Красные охры и сиены 479

Коричневые природные пигменты (479)

Умбра 479
Марганцовая коричневая 481
Минеральная коричневая 481
Кассельская коричневая 482

Технологический процесс производства природных железоокисных пигментов (482)

Глава XVIII. **Свинцовые пигменты** 491

Неаполитанская желтая 491
Состав, свойства и области применения (491). Химические основы процесса (492). Технологический процесс (493).
Цианамид свинца 495
Состав, свойства и области применения (495). Химические основы процесса (497). Технологический процесс (499).
Плюмбат кальция 501
Состав, свойства и области применения (501). Химические основы и технология процесса (502).

Глава XIX. **Свинцовые окислы** 505

Состав, свойства и области применения (505). Химические основы процесса (508). Технологический процесс производства глета (515). Технологический процесс производства сурика (521).

Литература к главам X—XIX 526

Зеленые, синие и фиолетовые пигменты

Глава XX. **Хромовые пигменты** 529

Окись хрома 530
Состав, свойства и области применения (530). Химические основы процесса (530). Технологический процесс (534).
Изумрудная зелень 538
Состав, свойства и области применения (538). Химические основы процесса (539). Технологический процесс (545).

Глава XXI. **Кобальтовые пигменты** 551

Синий кобальт 553
Состав, свойства и области применения (553). Химические основы процесса (553). Технологический процесс (555).
Зеленый кобальт 559
Состав, свойства и области применения (559). Химические основы процесса (559). Технологический процесс (560).
Церулеум (небесно-голубой) 562
Состав, свойства и области применения (562). Химические основы и технология процесса (563).
Фиолетовый кобальт 565
Темно-фиолетовый кобальт (565). Светло-фиолетовый кобальт (567).
Другие кобальтовые пигменты 568

Глава XXII. **Медные пигменты** 569

Медянка 569
Состав, свойства и области применения (569). Химические основы процесса (570). Технологический процесс (573).
Зелень Шееле 575
Швейнфуртская зелень 576
Синие медные пигменты 577

Глава XXIII. **Марганцовые пигменты** 578

Марганцовая голубая 578
Состав, свойства и области применения (578). Химические основы процесса (578). Технологический процесс (583).
Марганцовая фиолетовая 585
Марганцовая зеленая 586

Глава XXIV. **Железная лазурь** 588

Состав, свойства и области применения (589). Химические основы процесса (593). Технологический процесс (600).

Глава XXV. **Смешанные зеленые пигменты** 609

Свинцовая зелень (зеленый крон) 609
Состав, свойства и области применения (609). Основы процесса (611). Технологический процесс (613).
Другие зелени 616
Цинковая зелень (616). Зелени на основе смеси минеральных и органических пигментов (616).

Глава XXVI. **Ультрамарин** 618

Состав, свойства и области применения (618). Химические основы процесса (621). Технологический -процесс (626).

Литература к главам XX—XXVI 637

Органические пигменты

Глава XXVII. **Общие сведения об органических красителях и пигментах** 640

Органические красители 640
Органические пигменты 648

Глава XXVIII. **Пигментные красители** 657

Азопигменты 657
Фталоцианиновые пигменты 669
Кубовые пигменты 677
Пигментные нитро- и нитрозокрасители 682
Черный анилин 683

Глава XXIX. **Крапплаки** 685

Химические основы процесса (687). Технологический процесс (692).

Глава XXX. **Красочные лаки** 699

Красочные лаки из кислотных красителей 700
Красочные лаки из лаковых моноазокрасителей (701).
Красочные лаки из других кислотных красителей (704).
Красочные лаки из основных красителей 708
Прочные красочные лаки (710).
Красочные лаки, получаемые осаждением основных красителей сложными кислотами (716).

Красители, растворимые в органических растворителях (721).

Литература к главам XXVII—XXX 726

Пигменты целевого назначения

Глава XXXI. **Пигменты для термочувствительных, светящихся и необрастающих красок** 727

Термочувствительные составы 727
Светящиеся составы (люминофоры) 730
Состав, свойства и области применения (730). Технологический процесс (737).
Пигменты для необрастающих красок 741
Состав, свойства и области применения (741). Технологический процесс (743).

Литература к главам XXXI 747

Предметный указатель 748

ПРЕДИСЛОВИЕ

За десятилетие, отделяющее настоящее, третье, издание нашего учебного пособия от второго, в производстве пигментов в Советском Союзе достигнуты значительные успехи: усовершенствовано производство ряда пигментов, освоен выпуск новых пигментов, значительно увеличен общий объем производства.

В соответствии с этим в третье издание внесены значительные изменения и дополнения; особенно подверглись переработке главы о производстве цинковых белил, свинцовых кронов, железоокисных, хромовых и органических пигментов. Главы, посвященные производству двуокиси титана и сажи, написаны заново.

Впервые описано производство калиево-бариевого крона, плюмбата кальция, цианамида свинца, марганцового голубого и марганцового фиолетового.

При переработке материала нами были учтены: опыт лакокрасочной промышленности, результаты работ научно-исследовательских институтов и лабораторий, ведущих исследования в области производства пигментов, особенно Научно-исследовательского института лаков и красок (ГИПИ-4), данные зарубежной техники, а также требования учебной программы по курсу химии и технологии пигментов.

Книга состоит из 31 главы, которые объединены в семь разделов.

Главы I—III, V, VII—IX и XXXI написаны Е. Ф. Беленьким; главы IV, X—XVIII, XX—XXV и XXVII—XXX — И. В. Рискиным. Как и в предыдущем издании, главы VI и XIX написаны Е. Н. Богоявленским, а глава XXVI — Я. М. Гуревичем.

В настоящем учебном пособии описывается производство большого числа пигментов. Для каждого из них приводятся сведения по составу, свойствам, областям применения, химическим основам процесса и технологии производства. Изложение такого большого материала в сравнительно небольшом по объему пособии представляет известные трудности, и поэтому настоящее издание, несмотря на тщательную переработку материала предыдущего издания, возможно, не свободно от недостатков. Все замечания о таких недостатках будут приняты с благодарностью и учтены.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность заведующему кафедрой лаков и красок Харьковского политехнического института профессору Г. Л. Юхновскому, доценту этой же кафедры К. И. Ратниковой, канд. техн. наук К. М. Гольдбергу и инженеру В. Н. Изюмову, давшим при рецензировании ряд ценных советов и указаний, использованных нами при окончательном редактировании рукописи.

Е. Беленький, И. Рискин

ВВЕДЕНИЕ

Многоцветная стенная живопись, найденная в Альтамирской пещере в Испании, свидетельствует о том, что начало знакомства человека с красками и пигментами относится к временам глубокой древности. В качестве пигментов доисторический человек применял уголь, мел и некоторые цветные земли. Этот ограниченный ассортимент пигментов расширялся очень медленно, но уже в древнем Египте был известен, кроме перечисленных, ряд естественных и искусственных пигментов. Изучение памятников древнего Египта показало, что за 2000 лет до н. э. египтяне были знакомы по крайней мере с тремя красными пигментами: киноварью, производство которой зародилось на Востоке, прокаленной охрой и красным пигментом на органической основе, при исследовании оказавшимся пурпуром. Кроме красных пигментов, египтянам были также знакомы синие и зеленые пигменты на основе силикатов меди. По данным исследователей, синий пигмент представлял собой тонкоизмельченное медное стекло и был не только совершенно светопрочен, но и стоек к действию кислот и щелочей. Анализ этого пигмента показал, что в его состав входило 70% кремнекислоты, около 9% окиси кальция и 15% окиси меди. Исследования показали также, что зеленый пигмент на основе меди был, по-видимому, медянкой и что темно-синяя глазурь, относящаяся к тому же времени (1375 г. до н. э.), содержала в качестве пигмента окись кобальта [1].

Более чем за 2000 лет до н. э. был открыт способ производства свинцовых белил, которые в то время применялись для лечебных и косметических целей. Метод их производства из свинца и уксусной кислоты впервые был описан греческим врачом Диоскоридом, жившим в IV в. до н. э.

К началу нашей эры производство свинцовых белил достигло промышленного масштаба, и их стали широко применять в качестве пигмента. Римский натуралист Плиний, живший в I в. н. э. (23—79 гг.), описывая пожар склада в гавани Пирея, сообщает, что в огне погибло много бочек со свинцовыми белилами, которые под действием высокой температуры превратились в сурик. Плиний указывает, что таким образом случайно был открыт способ производства свинцового сурика.

Другой римский натуралист — Витрувий, современник Плиния, описывает производство медянки, которое в то время достигло крупных масштабов. Он сообщает, что «медянка производится так же, как и свинцовые белила, но вместо свинцовых пластин применяют медные».

Витрувий дает также описание промышленного производства сажи. Для получения сажи смолу или деготь сжигали на очаге, а пламя пропускали через отверстия в камеру, выложенную мрамором.

К этому же времени относится разработка способа производства цветных пигментов размолом и отмучиванием цветных минералов и земель.

Таким образом, к началу нашей эры был уже известен ряд пигментов. Некоторые из них производились в промышленных масштабах, и методы их производства были описаны.

Изучение памятников древнерусской письменности показывает, что русские мастера XI в. располагали уже большим ассортиментом пигментов. В раскрашенных заглавных буквах и заставках древнейших памятников русской письменности — Остромирова евангелия (1056—1057 гг.), Святославова Изборника (1073 г.) и других обнаружены киноварь, свинцовый сурик, свинцовые белила, сажа, медянка, естественный ультрамарин и даже пигменты на органической основе [2]. В «уставах» и «указах» более позднего периода, относящихся к XIII—XVII вв., приводятся описания способов производства различных пигментов и указываются области их применения. Так, например, в рукописях XV в. имеется «Устав, како поставити варзию», т. е. описание получения красящего вещества, необходимого для изготовления бакана, описание метода производства искусственной киновари, а в документе XVII в. имеется «Указ, како сурик делать». Авторы этих документов хорошо знакомы также и со свойствами пигментов. Так, учитывая свойство киновари чернеть на свету, епископ Нектарий рекомендует: «а киноварем писать внутрь церкви, а извне не писать, потому что почернеет»; в другом наставлении он рекомендует: «а вне церкви писать за киноварью место вохрой горелою». В XVIII в., а вероятно и раньше, русские мастера знали уже о ядовитости некоторых пигментов. Этим можно объяснить появление статьи: «Чем помогать себе от ядов, имеющих происхождение от меди и яри» [3].

Лучшим свидетельством высокого качества пигментов, изготовлявшихся русскими мастерами, могут служить знаменитые иконы Ивана Рублева, написанные в XV в. красками исключительной яркости и прочности, а также роспись памятника древнерусского зодчества — храма Василия Блаженного, построенного в XV в. зодчими Посником и Бармой.

Часть пигментов и красок, которыми пользовались русские мастера, поступала из-за рубежа, но значительная их часть добывалась и производилась на Руси. Из расходных книг Оружейной

палаты видно, что в XVIII в. сурик отличного качества изготовлялся в г. Кашине [2]; в XIX в. киноварь, получаемая крепостным крестьянином Плигиным по его оригинальным рецептам, была столь высокого качества, что вывозилась за границу.

Сильное развитие производства пигментов как отдельной отрасли промышленности начинается только в первой половине XVIII в. В 1704 г. Дисбах, осаждая карминовый лак железным купоросом и едким кали, над которым перегонялось масло, полученное из костей животных, получил синий пигмент — берлинскую лазурь, или милори. В конце XVIII в. был открыт способ производства зелени Шееле.

На рубеже XVIII и XIX вв. было предложено использовать в качестве безвредного заменителя свинцовых белил цинковые белила, которые были известны еще в I в. н. э., но в то время применялись исключительно с лечебной целью.

В 1797 г. в опубликованной работе о хроме был описан хромовокислый свинец, промышленное производство которого в качестве пигмента было начато в 1818 г. В настоящее время этот желтый пигмент широко применяется как в промышленности, так и в живописи.

В начале XIX в. в содовых печах были обнаружены налеты синего вещества. Анализ этого вещества показал, что состав его совпадает с составом минерала ляпис-лазури, который в то время применяли в качестве очень дорогого синего пигмента для живописи. На основании данных этого анализа Гиме и независимо от него Гмелин в 1828 г. разработали способ изготовления ультрамарина.

В середине XIX в. Де-Дуэт открыл способ получения литопона. Промышленное производство литопона было начато в 1874 г., а к началу XX в. масштабы его выпуска превысили производство других белых пигментов. Достаточно указать, что мировое производство литопона в отдельные годы доходило до 300 тыс. *т*.

Начало XX в. ознаменовалось открытием способа получения титановых белил, производство которых быстро растет. В 1956 г. только США изготовили более 400 тыс. *т* двуокиси титана. Для СССР титановые белила представляют исключительный интерес, так как они обладают высокими техническими свойствами; их производство обеспечено практически неограниченными запасами сырья и не связано с расходом цветных металлов.

Ко второй половине XIX в. относится открытие способов получения органических красителей. Благодаря успехам, достигнутым за последние десятилетия химией, и особенно органическим синтезом, в крупном заводском масштабе вырабатываются красители самых разнообразных тонов, обладающие к тому же высокой светопрочностью. На основе этих красителей лакокрасочная и полиграфическая промышленность вырабатывает светопрочные лаки.

Промышленность в настоящее время располагает пигментами всех основных тонов; комбинацией же пигментов основных тонов можно получать пигменты любых оттенков.

В древние и средние века потребители пигментов преследовали исключительно декоративные цели. В настоящее время на пигменты возлагается задача не только удовлетворять эстетические запросы, но и защищать изделия от коррозии.

Получение пигментов как химических соединений определенного состава в большинстве случаев не представляет затруднений. Однако следует иметь в виду, что технические свойства пигмента (оттенок, укрывистость, светостойкость, интенсивность и др.) зависят не только от химического состава пигмента, но в большой степени от размеров и формы его частиц, которые, в свою очередь, зависят от условий его образования: концентрации и температуры исходных растворов, интенсивности их перемешивания, температуры и продолжительности прокаливания и т. п. Поэтому для получения пигмента с определенными техническими свойствами нужно строго придерживаться заданных параметров производства. Даже незначительное отступление от заданных условий часто приводит к получению пигмента хотя и нужного состава, но с неудовлетворительными пигментными свойствами. Так, например, прокаливание литопона при температуре ниже 700° или сокращение продолжительности прокаливания не изменяют его химического состава, но вызывают значительное повышение маслоемкости и падение укрывистости; изменение газового режима в печи во время прокаливания ультрамариновой шихты заметно не влияет на химический состав образующегося ультрамарина, но вызывает сильное колебание его оттенков; изменяя условия окисления свинца, можно получить ряд сортов глета одинакового химического состава, но различного цвета и с различной скоростью схватывания при формовке аккумуляторных пластин и т. д.

Поэтому в производстве пигментов следует строго придерживаться параметров, предписанных регламентом, и постоянно их контролировать. В дальнейшем при описании производства отдельных пигментов указаны все те необходимые условия, которые оказывают влияние на технические свойства готового или промежуточных продуктов и которые следует контролировать. В тех случаях, когда для контроля этих условий применяются обычные методы (например, методы химического анализа, измерение температур термометром или термопарой и т. п.), описание их не приводится; когда же для контроля применяются специальные методы, они описаны подробно. *

* Описание всех методов контроля с указанием на необходимую частоту контроля дано в заводских регламентах производства.

Регламенты производства составляются с учетом особенностей каждого завода и аппаратурного оформления технологического процесса, которое даже для определенного пигмента не на всех заводах одинаково.

ПИГМЕНТЫ И ИХ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Глава I

НАЗНАЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ

Большинство металлов и их сплавов в результате воздействия химически активных веществ или атмосферных агентов более или менее быстро разрушается. Процесс разрушения металла на воздухе протекает значительно быстрее, если атмосферный воздух загрязнен промышленными газами, содержащими обычно окислы азота, сернистый газ, пары кислот и другие примеси. Разрушение металла может быть вызвано также и электрохимическими процессами.

Разрушение металла, происходящее в результате атмосферных воздействий, действия химически активных веществ или электрохимических процессов, называется *коррозией*. Наиболее распространенным и известным видом коррозии является ржавление железа.

Ущерб, наносимый коррозией хозяйству, очень велик. По данным английской статистики, от коррозии ежегодно погибает около 33% мировой добычи железа, что составляет 20—25 млн. *т* в год. Часть прокорродировавшего железа идет на переплавку и таким образом возвращается промышленности, а около одной трети теряется безвозвратно.

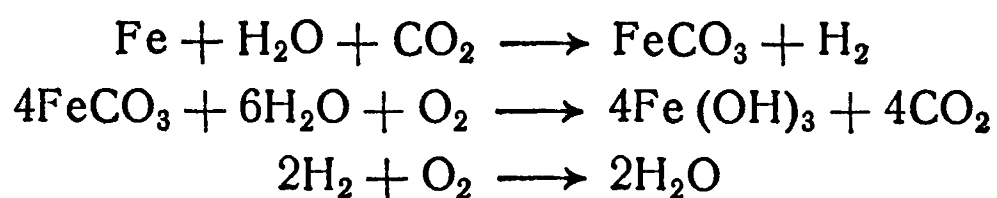
На борьбу с коррозией все страны затрачивают очень большие средства. Так, например, только США расходуют ежегодно на защиту железа от коррозии до 5,5 млрд. долларов. Действительные убытки, причиняемые коррозией, не ограничиваются расходами на защиту металлических изделий и стоимостью прокорродировавшего металла: они значительно выше, так как в размер убытков следует включать еще и стоимость переработки металла в изделие, которая часто значительно выше стоимости самого металла.

Знакомство человека с коррозией и некоторыми методами борьбы с ней (лужение) относится к временам древней Греции и Рима; первые же научные работы по изучению процесса коррозии относятся к середине XVIII в. и принадлежат Ломоносову [4].

Ломоносов установил, что вес металла в результате его нагревания увеличивается за счет поглощения им воздуха, т. е., что при

нагревании металл соединяется с воздухом. Лавуазье через 25 лет подтвердил данные, полученные Ломоносовым, но уточнил их, указав, что металл соединяется не с воздухом, а только с наиболее активной частью воздуха — кислородом.

Изучению процесса коррозии посвящено большое число работ, и для его объяснения предложены различные теории; некоторые из этих теорий объясняли процесс коррозии электрохимическими процессами, другие — химическими реакциями. Последние теории были предложены во второй половине XIX в. Согласно этим теориям, процесс коррозии может протекать только в присутствии углекислого газа, кислорода и воды. При действии этих веществ на металл между ними и металлом происходят химические реакции, в результате которых металл корродирует. Эти химические реакции могут быть изображены следующими схематическими уравнениями:



$$Fe + H_2O + CO_2 \longrightarrow FeCO_3 + H_2$$
$$4FeCO_3 + 6H_2O + O_2 \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 4CO_2$$
$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

Позднейшие работы не подтвердили положений, выдвинутых химической теорией коррозии.

Электрохимическая теория коррозии впервые была предложена в 1830 г. Де ла Ривом. По этой теории на металле, погруженном в раствор электролита, образуется множество гальванических пар микроскопических размеров. В этих микропарах, или микроэлементах, анодом является сам металл, а катодами — мельчайшие частицы более благородных включений. При замыкании микроэлемента металл (анод) разрушается, а на включениях (катодах) выделяется водород. Несмотря на экспериментальное подтверждение, электрохимическая теория Де ла Рива в XIX в. не нашла всеобщего признания и не получила дальнейшего развития.

В начале XX в. проводятся большие работы по изучению коррозии. В изучение процесса коррозии и методов борьбы с ней значительный вклад внесен русскими учеными: акад. Кистяковским [5] — автором фильмовой теории, чл.-корр. АН СССР Изгарышевым [6] и акад. Фрумкиным [7], изучившими ряд вопросов электрохимической коррозии металлов, а также чл.-корр. АН СССР Акимовым [8], основавшим первую в СССР лабораторию по изучению коррозии и создавшим русскую школу коррозионистов.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИИ

В зависимости от причин, вызвавших коррозию, Акимов [8] разделяет все процессы коррозии на два класса: химическую коррозию и электрохимическую коррозию. *Химической коррозией* в настоящее время называют такую коррозию, которая происходит в результате химического взаимодействия металла с каким-нибудь

реагентом. Химическая коррозия не сопровождается возникновением электрического тока. К реагентам, вызывающим химическую коррозию металлов, относится большое число жидких органических веществ — неэлектролитов — и растворы неорганических веществ в органических растворителях, например раствор HCl в безводном бензоле. Явление коррозии может возникнуть также в результате химического воздействия на металл различных газов при высокой температуре. В зависимости от реагента, вызвавшего коррозию, различают два вида химической коррозии: *коррозию в жидкой фазе* и *газовую коррозию*.

Электрохимической коррозией называют коррозию, которая происходит в результате действия на металл жидкого электролита в виде раствора щелочи, кислоты или соли. Она обязательно сопровождается возникновением электрического тока, т. е. переносом электронов от одного участка металла к другому. Электрохимическая коррозия возникает при погружении металла в электролит, но она может происходить и в атмосфере, если влага, содержащаяся в атмосферном воздухе, конденсируется и образует на поверхности металла хотя бы тонкую пленку электролита. В зависимости от причины, вызвавшей электрохимическую коррозию, различают также два вида ее: *коррозию в жидкой фазе* и *атмосферную* (или *влажную*) *коррозию*.

Независимо от вида, коррозия всегда начинается с поверхности металла и с различной скоростью распространяется в его толщу.

В зависимости от характера коррозионных разрушений различают следующие виды коррозии:

1. Сплошная коррозия. Коррозия распространяется по всей поверхности металла. Сплошная коррозия может быть равномерной и неравномерной. *Равномерной* ее называют в том случае, когда металл прокорродировал по всей поверхности на приблизительно одинаковую глубину, *неравномерной*, — когда на отдельных участках коррозия разрушила металл на глубину, бóльшую, чем на остальной поверхности.

2. Местная коррозия (коррозия пятнами). Коррозией поражены отдельные участки на поверхности металла; между прокорродировавшими участками металл не поврежден. Коррозия пятнами также может быть равномерной и неравномерной.

3. Коррозионный питтинг (англ. pitting), коррозионная язва. Коррозией поражены отдельные небольшие участки с резко очерченными краями, но на значительную глубину. Это опасный вид коррозии, так как вызывает местное ослабление металла.

4. Точечная коррозия. Площадь, пораженная коррозией, очень мала: от долей миллиметра до 1—2 *мм*. Отдельные точки расположены на поверхности металла на различном расстоянии одна от другой. Глубина коррозии различна: от небольшой до

разрушения металла насквозь (*сквозная*, или *перфорирующая, коррозия*).

5. Интеркристаллитная коррозия. Коррозия распространяется вглубь металла по поверхностям мелких кристаллов — кристаллитов, из которых состоит металл. Это очень опасный вид коррозии, так как продукты коррозии накапливаются между кристаллитами, вследствие чего связь между последними нарушается и прочность металла сильно падает. Металл, пораженный интеркристаллитной коррозией, часто ломается от самых незначительных механических нагрузок. Внешний вид металла или изделия может оставаться при этом совершенно нормальным.

6. Подповерхностная коррозия. Очаг коррозии находится не на поверхности, а под поверхностью металла, в его толще. Этот вид коррозии поражает преимущественно алюминиевые сплавы.

Химическая коррозия

К химической коррозии относятся, как было указано выше, такие процессы, которые протекают в результате реакции между металлом и органическими химически активными веществами — неэлектролитами или между металлом и газом. Если в сосуд, наполненный парами иода или раствором иода в органическом растворителе, например хлороформе, поместить серебряную или медную пластинку, то поверхность пластинки окрасится, и эта окраска будет постепенно меняться. Поверхность серебряной пластинки в парах иода окрашивается в едва заметный зеленоватый цвет, который постепенно переходит в красно-бурый. Появление окраски на поверхности металла указывает на начало процесса коррозии, на образование тонкой пленки, состоящей из продукта взаимодействия металла и химического реагента. В приведенном примере химическим реагентом является иод, и образующаяся пленка состоит из иодистого серебра. Изменение окраски происходит вследствие увеличения толщины пленки.

Механизм образования пленки можно представить себе следующим образом: молекулы химического реагента (в приведенном примере — иода), адсорбируясь на поверхности металла, распадаются на атомы, которые реагируют с атомами металла, образуя иодистый металл. На поверхности металла возникает мономолекулярная пленка иодистого металла. Если бы эта пленка была совершенно плотной, то атомы иода не могли бы через нее диффундировать к поверхности металла и процесс коррозии на этом и закончился бы. Практически образовавшаяся пленка недостаточно плотна, и атомы иода могут проникать сквозь ее поры и трещины к поверхности металла, в результате чего образуются новые слои молекул иодистого металла.

Наряду с этим атомы металла и реагента могут растворяться в веществе образовавшейся пленки с возникновением твердого

раствора. Растворившиеся атомы диффундируют в пленке: атомы металла направляются к поверхности пленки, а атомы реагента (иода) — к поверхности металла (рис. 1). Встречаясь в толще пленки, они соединяются с образованием продуктов коррозии. Область, в которой происходят встреча атомов металла и реагента и их взаимодействие, называется *реакционной зоной.*

Положение реакционной зоны в толще пленки зависит от скорости диффузии атомов металла и реагента. Если скорость диффузии атомов реагента больше скорости диффузии атомов металла, то встреча их происходит в пленке ближе к поверхности металла, где и находится в этом случае реакционная зона; если же скорость диффузии атомов металла больше скорости диффузии атомов

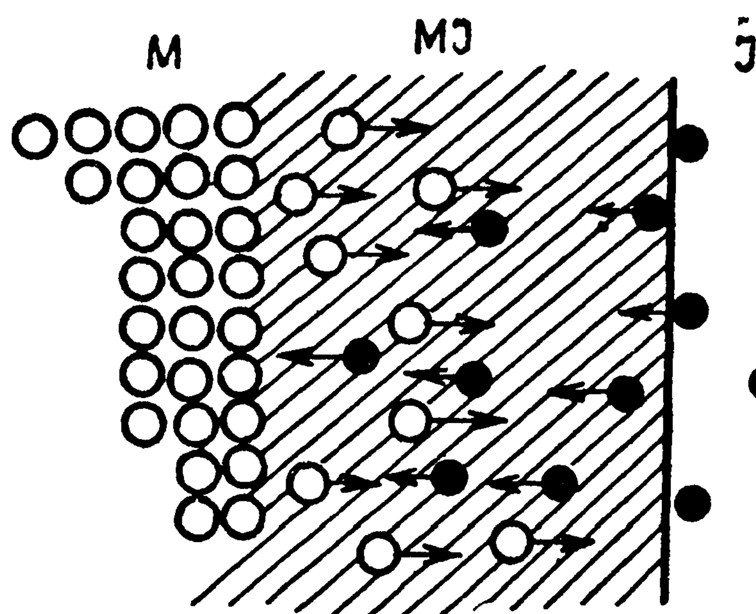


Рис. 1. Двусторонняя диффузия M и J через пленку MJ (по Акимову).

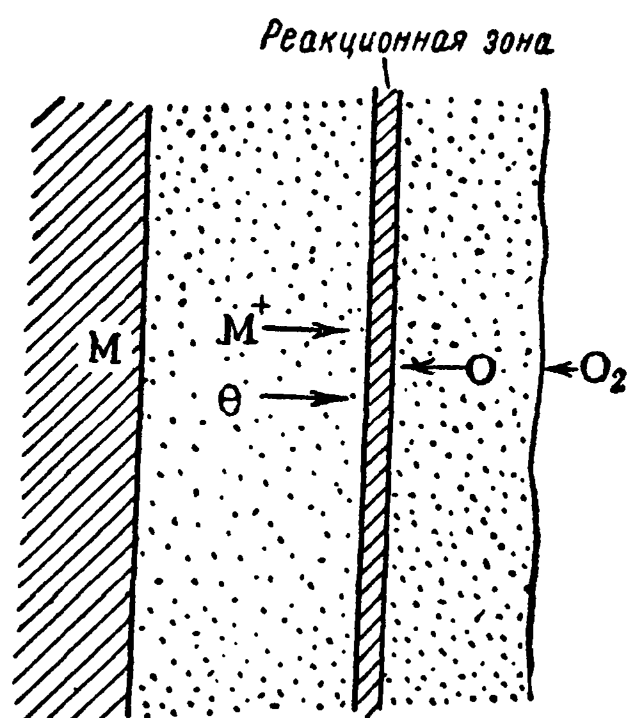


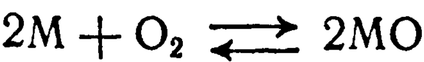
Рис. 2. Схема процесса окисления металла.

реагента, то встреча атомов происходит ближе к поверхности пленки и соответственно ближе к поверхности пленки располагается и реакционная зона. На рис. 2 показана схема окисления металла. Атомы металла двигаются в пленке навстречу атомам кислорода со скоростью, бо́льшей, чем скорость движения атомов кислорода, поэтому реакционная зона заметно смещена к поверхности пленки.

Происходящая в реакционной зоне встреча атомов металла с атомами реагента сопровождается образованием продуктов коррозии, вследствие чего толщина коррозионной пленки непрерывно увеличивается. Увеличение толщины коррозионной пленки затрудняет дальнейшую диффузию атомов металла и реагента и поэтому происходит самоторможение процесса коррозии, а при достаточной толщине пленки процесс может и совсем приостановиться.

Особый вид химической коррозии представляет собой газовая коррозия, возникающая в результате действия на металл газов при высокой температуре. Большое распространение и практическое значение имеют процессы газовой коррозии, происходящие вследствие окисления поверхности металла кислородом воздуха.

Процесс газовой коррозии, обусловленный действием кислорода на поверхность металла, представляет собой обратимую реакцию, протекающую по схеме:



$$2M + O_2 \rightleftarrows 2MO$$

Направление этой реакции зависит от парциального давления кислорода и давления диссоциации образовавшегося окисла. Если парциальное давление кислорода больше давления диссоциации окисла, то реакция пойдет слева направо, и процесс коррозии может идти с образованием на поверхности металла слоя окисла. Если же давление диссоциации окисла больше парциального давления кислорода, то реакция идет справа налево, и окисная пленка не только не образуется, но даже уже образовавшаяся разлагается на металл и кислород.

Так как величина давления диссоциации окисла изменяется с температурой, то и направление реакции окисления металла также изменяется с температурой. Для иллюстрации этого положения в табл. 1 приведены величины давления диссоциации окислов некоторых металлов при различных температурах (в *атм*).

ТАБЛИЦА 1

Реакции окисления	Абсолютная температура, °К				
	300	400	500	600	1000
$4Ag + O_2 \rightleftarrows 2Ag_2O$	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$	$4{,}9 \cdot 10^{-1}$	$24{,}9 \cdot 10$	$36 \cdot 10^{2}$	—
$2Zn + O_2 \rightleftarrows 2ZnO$	—	—	$1{,}3 \cdot 10^{-68}$	$4{,}6 \cdot 10^{-56}$	$7{,}1 \cdot 10^{-31}$
$2Pb + O_2 \rightleftarrows 2PbO$	—	—	$3{,}1 \cdot 10^{-38}$	$9{,}4 \cdot 10^{-31}$	$1{,}1 \cdot 10^{-15}$
$4Cu + O_2 \rightleftarrows 2Cu_2O$	—	—	$0{,}56 \cdot 10^{-30}$	$8{,}0 \cdot 10^{-24}$	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$

Из этой таблицы следует, что при температурах 400° К и выше серебро окисляться не может, так как при 400° давление диссоциации окиси серебра 0,49 *атм*, т. е. больше парциального давления кислорода в воздухе (0,2 *атм*). Такое же соотношение наблюдается и у других благородных металлов. Для большинства же металлов величина давления диссоциации при температуре до 1000° К так мала, что реакция окисления металла кислородом воздуха идет слева направо и поверхность металла покрывается пленкой окисла.

Характер образующейся окисной пленки сильно влияет на скорость газовой коррозии. Плотная, сплошная пленка окисла затрудняет дальнейшую диффузию кислорода к поверхности металла и вызывает самоторможение процесса коррозии. В случае образования пленки несплошной или рыхлой процесс коррозии протекает беспрепятственно, с большой скоростью и вызывает серьезное разрушение металла.

Сплошная коррозионная пленка может возникнуть только в том случае, если молекулярный объем пленки, образовавшейся из металла и кислорода, больше, чем атомный объем металла, израсходованного на образование пленки. Если этого условия нет, то сплошная пленка не возникает, так как материала образовавшейся пленки будет недостаточно, чтобы покрыть всю поверхность металла.

Если принять, что W — молекулярный вес окисла, D — плотность окисла, w — атомный вес металла, d — плотность металла, то $\frac{W}{D}$ — молекулярный объем окисла и $\frac{w}{d}$ — атомный объем металла.

В случае, если $\frac{W}{D} > \frac{w}{d}$ или $\frac{Wd}{Dw} > 1$, пленка может быть сплошной; если же $\frac{W}{D} < \frac{w}{d}$ или $\frac{Wd}{Dw} < 1$ — сплошная пленка образоваться не может, так как ее не хватает, чтобы покрыть всю прокорродировавшую поверхность металла.

Отношение $\frac{Wd}{Dw}$ для некоторых широко применяемых металлов приведено в табл. 2 [9].

ТАБЛИЦА 2

Характеристика устойчивости металла	Металлы	Окислы	Отношение $\frac{Wd}{Dw}$
Сравнительно быстро окисляющиеся металлы с пористыми пленками окислов	K	K_2O	0,41
	Na	Na_2O	0,57
	Ca	CaO	0,64
	Ba	BaO	0,74
	Mg	MgO	0,79
Более устойчивые металлы с плотной окисной пленкой	Cd	CdO	1,21
	Al	Al_2O_3	1,24
	Pb	PbO	1,29
	Sn	SnO_2	1,34
	Th	ThO_2	1,36
	Zn	ZnO	1,57
	Ni	NiO	1,60
	Be	BeO	1,70
	Cu	Cu_2O	1,71
	Cr	Cr_2O_3	2,03
	Fe	Fe_2O_3	2,16

Из табл. 2 видно, что для металлов K, Na, Ca, Ba и Mg отношение $\frac{Wd}{Dw} < 1$, и поэтому образующаяся на этих металлах окисная пленка не может быть сплошной и не может вызвать серьезного торможения процесса коррозии. Эти металлы корродируют с большой скоростью. Для остальных металлов, приведенных

в табл. 2, отношение $\frac{Wd}{Dw} > 1$, и поэтому на них может образоваться сплошная плотная пленка. Эти металлы корродируют значительно медленнее щелочных и щелочноземельных металлов.

Впервые предположение о существовании защитной окисной пленки на поверхности металла, находящегося на воздухе, было высказано Фарадеем еще в 1836 г. Такое предположение было им выдвинуто для объяснения явления пассивирования железа при действии на него концентрированной азотной кислоты.

Всеобщее признание идеи Фарадея получили только в первой четверти XX в. в результате работ акад. Кистяковского, создавшего фильмовую теорию коррозии металлов. Кистяковский так формулирует основные положения созданной им теории [5]:

«а) В основе фильмовой теории лежит гипотеза, что поверхности металлов в воздухе, содержащем влагу, покрыты пленкой (фильмом). Строение этой пленки различно для различных металлов, начиная от молекулярного абсорбционного слоя и кончая слоем окислов для легко окисляющихся металлов.

б) Коррозия происходит по преимуществу за счет местных (локальных) гальванических токов между участками аморфной пленки или другими загрязнениями на поверхности металла и самим металлом.

в) Ржавление железа начинается в местах, где какие-либо условия нарушили сплошность фильмов окислов. Начальная стадия сводится к образованию очагов ржавления. В дальнейшем распространение ржавления в зависимости от подачи кислорода и двуокиси углерода совершается различными путями. Оно направляется или по преимуществу в толщу металла, что приводит к случаям точечного разъедания металла (pitting-явлениям), или распространяется по поверхности, что отвечает случаям выедания металла и случаям более равномерной коррозии вдоль поверхности.

г) Специфическое действие электролитов при коррозии объясняется не только тем, что они, повышая электропроводность, способствуют усилению локальных токов, но и тем, что они разрушают пленку окислов. Ионы хлора являются особо опасными. По-видимому, вступая в комплексные соединения с окислами железа, они разрушают пленку, увеличивая в ней поры и тем переводя железо в субактивное состояние».

В настоящее время фильмовая теория Кистяковского пользуется всеобщим признанием, а наличие на поверхности металлов защитных окисных пленок доказано экспериментально.

Акимов делит эти пленки по толщине на три группы:

1 Толстые видимые, легко обнаруживаемые пленки; их толшина более 5000 Å. *

---

* 1 Å = 0,1 mμ = 0,0001 μ.

2. Пленки средней толщины. Они обнаруживаются на поверхности металла по цветам побежалости. Толщина этих пленок от 400 до 5000 Å.

3. Тонкие невидимые пленки. Их наличие на поверхности металла можно доказать только косвенными методами. Толщина этих пленок меньше 400 Å.

Существование указанных трех групп пленок в настоящее время подтверждается экспериментально.

Толстые пленки могут быть сняты с металла механическими средствами и исследованы обычными методами.

Реальность пленок средней толщины доказывается наличием на поверхности металла цветов побежалости, которые, как известно, появляются в результате интерференции света при прохождении его через тонкие слои среды.

Более убедительно наличие на поверхности металла пленок средней толщины может быть доказано разработанными Эвансом [10] методами изоляции пленок, т. е. снятием их с поверхности металла. Для изоляции пленки на поверхности образца металла наносят несколько царапин, после чего образец сразу погружают в насыщенный раствор иода в 10% растворе иодистого калия. В таком растворе иода железо растворяется без выделения газообразных продуктов, которые могли бы разрушить пленку, а окисная пленка не растворяется. Через 24 часа раствор иода, проникнув через царапины к поверхности железа, полностью растворяет его. После удаления раствора иодистого железа и промывки нерастворившегося остатка дистиллированной водой на дне стакана можно обнаружить свободную пленку в виде очень тонких, нежных хлопьев. При исследовании этих хлопьев в капле воды под микроскопом видно, что на поверхности пленки отпечатываются все неровности и отдельные царапины поверхности металла.

Другой метод изоляции пленки, предложенный также Эвансом, заключается в анодном растворении железа. Окисная защитная пленка при этом остается в свободном состоянии. Подробно этот метод описан у Эванса [10].

Реальность существования тонких невидимых пленок может быть подтверждена также методом их изоляции. Изолированные тонкие пленки более прозрачны, чем пленки средней толщины. Существование на поверхности металла тонких пленок может быть доказано, кроме того, и другими методами.

Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия существенно отличается от химической коррозии — прежде всего тем, что электрохимическая коррозия всегда сопровождается переносом электронов, т. е. возникновением электрического тока; при химической же коррозии никаких

электрических явлений не происходит. Второе различие заключается в изменении скорости процесса коррозии во времени. Химическая коррозия сопровождается образованием защитной пленки, которая вызывает самоторможение реакции. Поэтому процесс химической коррозии идет с постепенно убывающей скоростью; скорость же процесса электрохимической коррозии во времени возрастает. В этом можно легко убедиться на простейших примерах электрохимической коррозии, например на растворении цинка в серной кислоте. Кривые скорости электрохимической коррозии в координатах время — скорость растворения всегда имеют более или менее крутой изгиб книзу. Для примера на рис. 3 приведена кривая скорости растворения цинка в серной кислоте.

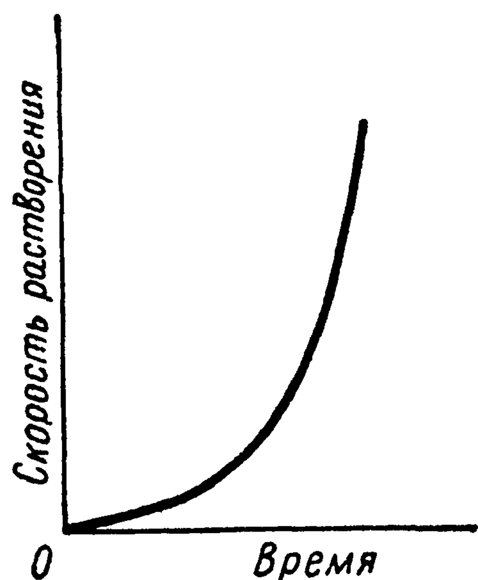


Рис. 3. Типичная кривая скорости электрохимической коррозии (растворение цинка в серной кислоте).

Основоположником электрохимической теории коррозии следует считать Де ла Рива. К мысли об электрохимической природе процесса коррозии он пришел в результате наблюдений над растворением цинка в серной кислоте. Своими работами Де ла Рив установил, что чем чище цинк, тем медленнее он растворяется в серной кислоте и что при погружении цинка в серную кислоту водород выделяется не со всей поверхности цинка, а только с отдельных участков. Для объяснения этих явлений Де ла Рив создал гипотезу микроэлементов.

Сущность гипотезы микроэлементов заключается в следующем: на всяком металле, погруженном в электролит, образуется множество микроскопических гальванических элементов (микроэлементов). Микроэлементы образуются вследствие того, что в металле всегда имеются очень мелкие посторонние включения. Эти включения, металл и электролит образуют гальванический элемент, работающий по схеме: металл|электролит|включение|металл. В таком замкнутом самим металлом элементе металл является анодом, а включения — катодами, и поэтому металл (анод) переходит в раствор — корродирует. Скорость растворения металла зависит от природы включений. Схема растворения цинка в серной кислоте по Де ла Риву приведена на рис. 4.

При растворении металла число микрокатодов, находящихся на поверхности металла, со временем увеличивается. Это происходит потому, что в результате растворения металла обнажаются и оказываются на поверхности частицы посторонних включений, находившиеся раньше в толще металла. Процесс увеличения числа микрокатодов на корродирующем (растворяющемся) металле показан на рис. 5. На рис. 5, *а* показана начальная стадия коррозии: на поверхности металла видны только два различных включения —

одно заштрихованное, другое зачерненное. Через некоторое время часть металла растворяется и на поверхности металла оказы-

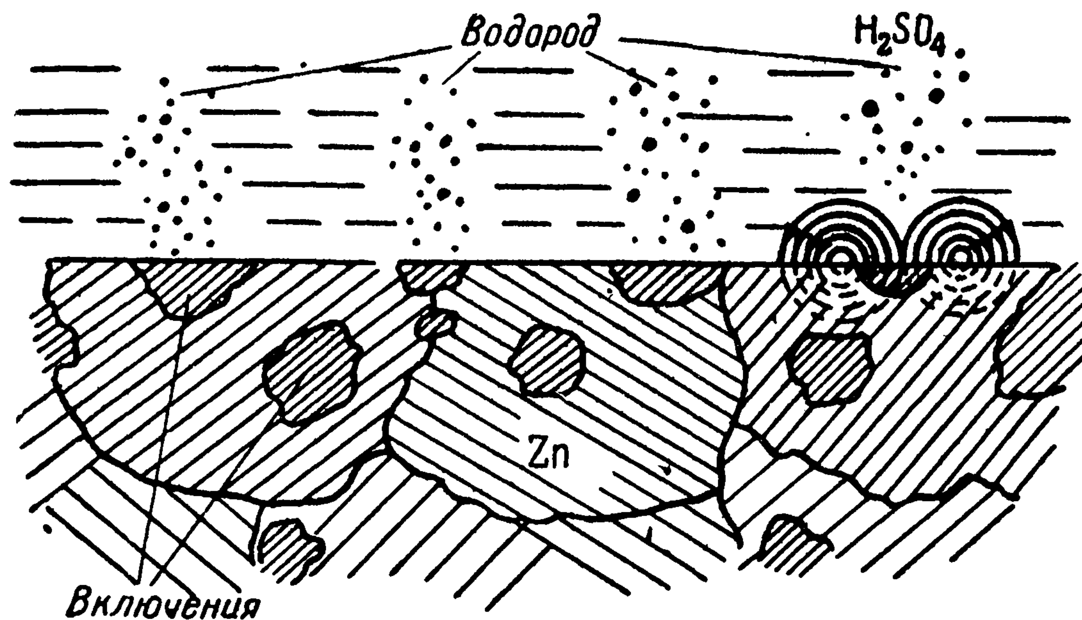


Рис. 4. Схема растворения цинка в серной кислоте (по Де ла Риву). Справа показано направление тока в растворе.

ваются уже четыре включения — два заштрихованных и два зачерненных (рис. 5, *б*), и наконец число включений на поверхности металла увеличивается до шести — четыре заштрихованных и два зачерненных (рис. 5, *в*). Выход включений на поверхность металла приводит в конечном результате к образованию на поверхности металла рыхлой губки, которая, являясь катодом, вызывает ускорение процесса коррозии. Если образовавшуюся губку с поверхности удалить, то растворение (коррозия) цинка в серной кислоте резко замедляется, и процесс образования губки начинается снова; если же на поверхность очень чистого цинка, который медленно растворяется в серной кислоте, положить подобную губку, то скорость процесса растворения цинка сильно возрастает.

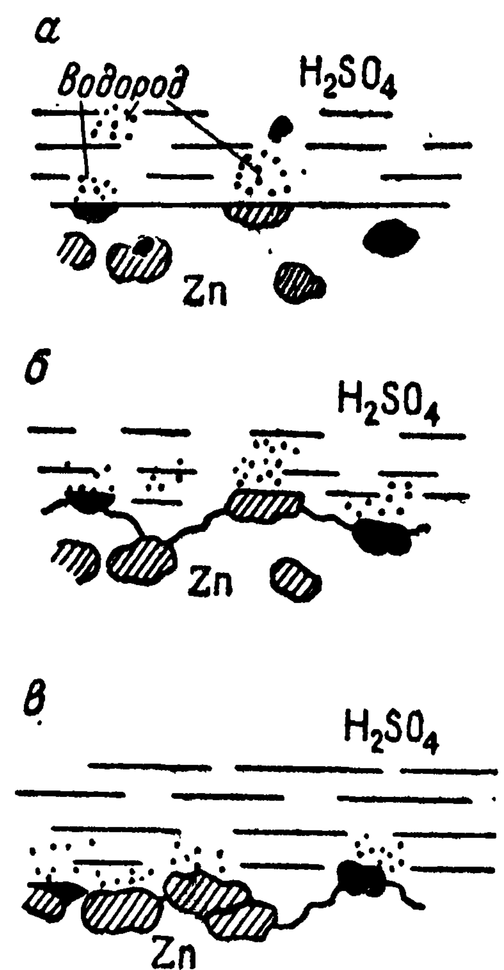


Рис. 5. Увеличение числа микрокатодов на корродирующем металле за счет обнажения новых катодных участков (по Акимову):

а — 2 микрокатода; *б* — 4 микрокатода; *в* — 6 микрокатодов.

Гипотеза Де ла Рива о причинах коррозии металла, погруженного в электролит, не потеряла своего значения и в настоящее время. Современное учение о коррозии дополняет гипотезу Де ла Рива указанием на то, что микроэлементы возникают на металле, погруженном в электролит, не только вследствие присутствия в металле посторонних примесей. Причиной возникновения на металле микроэлементов может быть неодинаковое физическое состояние различных участков металла — электрохимическая гетерогенность металла. Электрохимическая гетерогенность металла может возникнуть, например, на алюминии,

если лист алюминия на одном конце загнуть. При погружении такого листа в соответствующий электролит загнутый конец алюминия корродирует; следовательно, в образовавшихся местных (локальных) микроэлементах загнутый участок является анодом. Наконец, процесс коррозии может развиваться на металле, когда к разным участкам совершенно однородного металла имеется различный доступ воздуха. В этих случаях участок, получающий больше воздуха или кислорода, оказывается катодом. Коррозия вследствие неравномерной аэрации была подробно изучена Эвансом [10, 11]. В своих опытах Эванс применял прибор, изображенный на рис. 6.

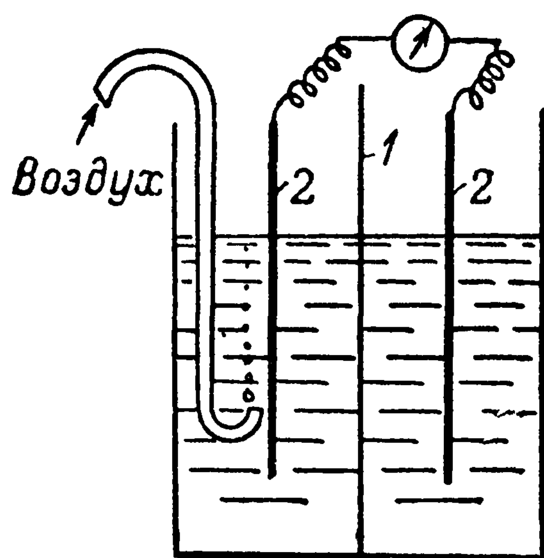


Рис. 6. Образование гальванического элемента при пропускании воздуха около одного электрода (по Эвансу):

1 — пергаментная перегородка; 2 — стальная пластинка.

Прибор Эванса состоит из сосуда, наполненного раствором хлористого калия и разделенного полупроницаемой пергаментной перегородкой на два отделения. В оба отделения погружены совершенно одинаковые пластинки шлифованной обезжиренной стали. При замыкании пластинок через гальванометр стрелка последнего не отклоняется, следовательно, электрический ток не возникает. Если же через одно из отделений пропускать кислород или даже воздух, стрелка гальванометра отклоняется, указывая на появление тока. Пластинка в аэрируемом отделении оказывается катодом.

Возникновение локальных микроэлементов вследствие неравномерной аэрации Эванс доказал также, изучая коррозию под каплей электролита на шлифованной поверхности стали. Через некоторое время под каплей на поверхности металла образуется белая пленка, не доходящая до краев капли (рис. 7). Пленка постепенно приобретает бурую окраску.

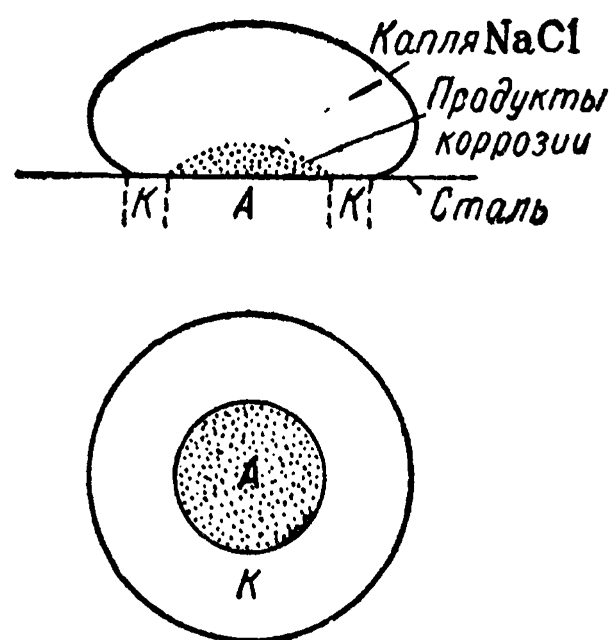


Рис. 7. Схема коррозии под каплей электролита (по Эвансу).

После удаления капли на ее месте можно обнаружить темный участок разрушенного металла в центральной части капли и светлое кольцо неразрушенного металла по краю капли. Следовательно, центральная часть стали под каплей, куда воздух не попадал, была анодом, а наружный, хорошо аэрируемый участок по периферии капли, — катодом.

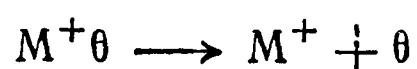
Возникновение локальных микроэлементов, вследствие неравномерной аэрации электролита, является одной из причин сильной коррозии морских судов и портовых сооружений.

В промышленности встречаются случаи, когда электрохимическая коррозия возникает в результате образования локальных элементов с сравнительно крупными электродами. Образующиеся в этом случае гальванические элементы в отличие от микроэлементов называют *макроэлементами*. Примером такого макроэлемента могут служить некоторые типы морских катеров, у которых алюминиевый или дюралюминиевый корпус склепан стальными заклепками. В образующемся здесь макроэлементе, работающем по схеме алюминий|морская вода|сталь|алюминий, анодом является алюминий, который и корродирует.

Электрохимическая коррозия всегда происходит в результате действия на металл раствора электролита. Всякий металл является веществом кристаллическим. Его атомы расположены в определенном порядке и образуют кристаллическую решетку. Строение кристаллической решетки определяет кристаллическую систему металла.

В процессе образования кристаллитов, из которых состоят металлы, правильное строение и целостность кристаллической решетки нарушаются, и в решетке появляются деформированные участки. Эти участки расположены преимущественно по граням кристаллитов, так как в процессе роста кристаллиты соприкасаются своими гранями и давят друг на друга. Атомы металла расположены в узлах решетки; они могут отсутствовать только в отдельных узлах деформированных участков решетки. Каждый атом в зависимости от валентности несет один или несколько положительных зарядов. Соответствующее число свободных электронов двигается между атомами металла, но они в своем движении ограничены электростатическими силами.

Частицы металла, находящиеся в узлах решетки, называют *ион-атомами*. От обычных ионов металла они отличаются тем, что существуют только вместе с электронами, с которыми они связаны электростатическими силами. Если электрон оторвать от ион-атома, последний превращается в обыкновенный ион металла:



$$M^{+}\theta \longrightarrow M^{+} + \theta$$

Если же электрон прочно присоединяется к ион-атому, получается нейтральный атом металла:



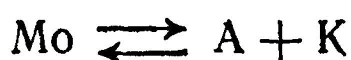
$$M^{+}\theta \longrightarrow M$$

Если поместить металл в электрическое поле, то все электроны, движение которых беспорядочно и ограниченно, начинают двигаться в одну сторону, при этом происходит перенос зарядов, т. е. возникает электрический ток и проявляется одно из основных свойств металла — *проводимость*. Так как эта проводимость обусловлена движением электронов, то ее называют *электронной проводимостью*.

Проводимостью обладают также и растворы электролитов, но в этом случае проводимость обусловлена движением не электронов,

а ионов. Поэтому проводимость растворов электролитов называют *ионной проводимостью.* Наличие у растворов электролитов ионной проводимости можно объяснить следующим образом.

При растворении в воде электролита его молекулы начинают распадаться на ионы. Металлы и водород образуют катионы, которые несут положительные заряды, а кислотные радикалы и гидроксильные группы — анионы, которые несут отрицательные заряды. Катионы и анионы совершают в электролите беспорядочное движение. Распад молекул электролита на ионы ограничен, так как реакция образования ионов из молекул обратима:



$$\text{Mo} \rightleftarrows \text{A} + \text{K}$$

где А — анион, К — катион, Мо — молекула.

Если поместить раствор электролита в электрическое поле, то беспорядочное движение ионов прекращается: анионы начинают двигаться к аноду, катионы — к катоду. Нарушенное равновесие реакции восстанавливается за счет распадения нового числа молекул на ионы.

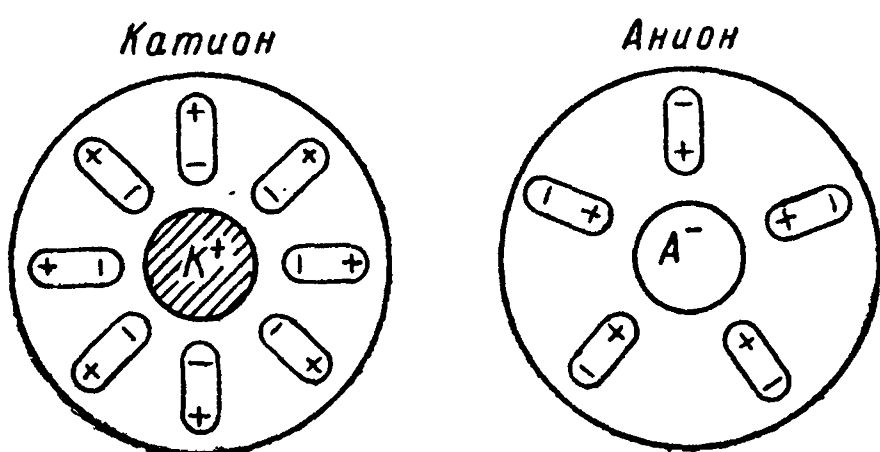
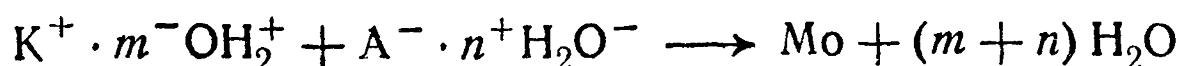


Рис. 8. Гидратированные ионы.

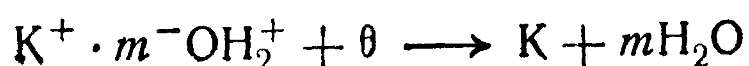
Упорядоченное движение ионов электролита в растворителе проявляется в проводимости раствора и явлении электрического тока. Перенос электрических зарядов в растворе электролита сопровождается, в отличие от переноса электронов в металле, обязательно и переносом эквивалентного количества вещества.

Ионы, образующиеся при растворении электролита в воде, несут разноименные заряды: анион несет, как было указано, отрицательный заряд, катион — положительный. Вследствие присутствия на них зарядов ионы притягивают к себе полярные молекулы воды, поэтому вокруг иона образуется мономолекулярный слой воды с ориентированными молекулами: вокруг аниона — наружу кислородом (отрицательным зарядом) и вокруг катиона — наружу водородом (положительным зарядом) (рис. 8). Слой ориентированных молекул, в свою очередь (хотя и слабее), действует на другие молекулы воды.

Применяя не совсем обычное изображение молекулы воды, можно обозначить гидратированный катион через $K^+ \cdot m^-OH_2^+$ и анион — через $A^- \cdot n^+H_2O^-$. Образование из ионов молекулы или атома сопровождается освобождением связанных ориентированных молекул воды, например:



$$K^+ \cdot m^-OH_2^+ + A^- \cdot n^+H_2O^- \longrightarrow Mo + (m+n)\,H_2O$$



$$K^+ \cdot m^-OH_2^+ + \theta \longrightarrow K + mH_2O$$

Описанные электрические системы металла и электролита позволяют составить следующую схему процесса электрохимической коррозии.

При действии электролита на металл может оказаться, что силы гидратации действуют на ион-атом сильнее, чем силы, связывающие его с электроном. В этом случае связь между ион-атомом и электроном порвется; ион-атом переходит в электролит и гидратируется. В результате выхода иона из металла в металле образуется избыток электронов и он получает отрицательный заряд, а в электролите образуется избыток положительно заряженных ионов, и он получает положительный заряд. Вследствие действия электростатических сил вышедшие из металла ионы удерживаются у поверхности металла и образуют с электронами двойной слой, тормозящий дальнейший выход ионов в раствор (рис. 9). В замкнутом элементе электроны двойного слоя нейтрализуются зарядом катиона электролита. В результате этой нейтрализации освобождается место в двойном слое и в раствор может перейти дополнительное число ионов металла, т. е. идет дальнейшая коррозия металла.

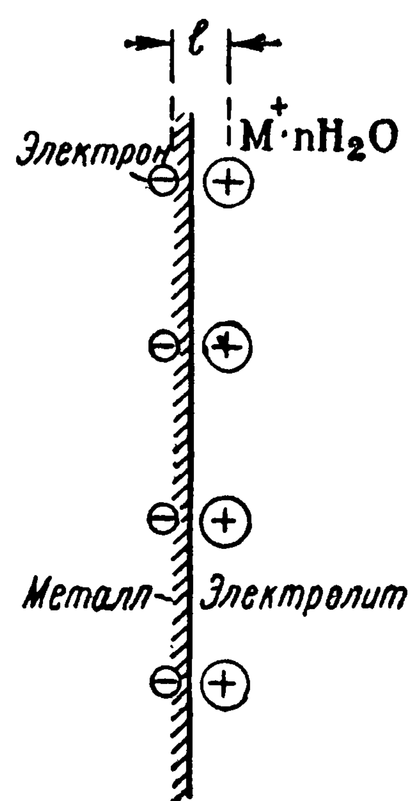
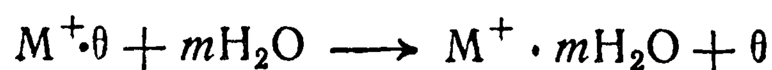
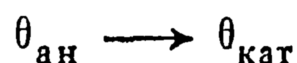
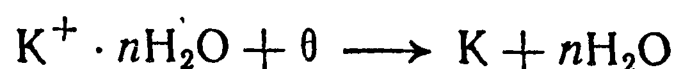


Рис. 9. Двойной слой, образующийся при выходе иона из металла в электролит.

Эти процессы можно представить следующей схемой:

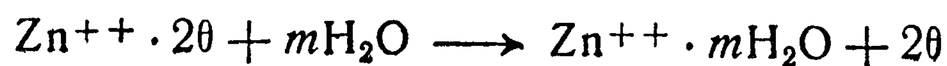

$$M^{+} \cdot \theta + mH_2O \longrightarrow M^{+} \cdot mH_2O + \theta$$


$$\theta_{ан} \longrightarrow \theta_{кат}$$

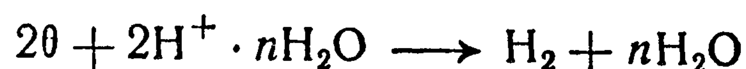

$$K^{+} \cdot nH_2O + \theta \longrightarrow K + nH_2O$$

Из этой схемы следует, что при замыкании элемента металл, анод, переходит в ионное состояние — корродирует, а на катоде выделяются нейтрализованные катионы электролита.

Для приведенного выше случая растворения цинка в серной кислоте эта схема примет вид:


$$Zn^{++} \cdot 2\theta + mH_2O \longrightarrow Zn^{++} \cdot mH_2O + 2\theta$$


$$2\theta_{ан} \longrightarrow 2\theta_{кат}$$


$$2\theta + 2H^{+} \cdot nH_2O \longrightarrow H_2 + nH_2O$$

Цинк переходит в ионное состояние — корродирует, а на катоде выделяются молекулы водорода (из серной кислоты).

Из различных видов коррозии на практике чаще других встречается атмосферная (влажная) коррозия, которая и причиняет, как было указано, народному хозяйству большой ущерб. Атмосферная коррозия происходит вследствие тех же процессов, которые являются причиной коррозии электрохимической. Разница между этими двумя видами коррозии только количественная:

коррозия электрохимическая происходит вследствие действия сравнительно больших масс электролита, в который металл погружен, коррозия же атмосферная вызывается небольшими количествами электролита, покрывающего металл более или менее тонким слоем.

В большинстве случаев атмосферной коррозии слой электролита на поверхности металла появляется за счет влаги, содержащейся в атмосферном воздухе. Если содержание водяных паров в воздухе невелико, то слой влаги на поверхности металла может появиться за счет адсорбции водяных паров ион-атомами, находящимися на поверхности металла. В этом случае толщина слоя влаги мала. Адсорбированная влага содержит в себе растворенные агрессивные газы и увлеченные из воздуха частицы пыли, вследствие чего она является электролитом. Слой электролита может быстрее появиться на поверхности металла в случае более высокого содержания влаги в воздухе и особенно при содержании влаги, близком к насыщению. В этом случае для появления влаги на поверхности металла достаточно понижения температуры воздуха или металла. При этом воздух становится пересыщенным водяными парами, и часть их осаждается на поверхности металла в виде очень мелких капель, которые затем сливаются в более крупные и образуют сплошной слой электролита. Наконец, слой электролита может образоваться на поверхности металла и за счет выпадения атмосферных осадков, если металл не защищен от воздействия атмосферных реагентов. Атмосферные осадки также содержат растворенные агрессивные газы и пыль и поэтому являются электролитами, способными вызвать на поверхности металла коррозию (атмосферную).

ПРИМЕНЕНИЕ ПИГМЕНТОВ

Процесс коррозии, как химической, так и электрохимической, всегда начинается, как было указано, с поверхности металла в результате действия на поверхность корродирующего агента. Поэтому основные методы борьбы с коррозией заключаются в изоляции поверхности металла от действия корродирующего агента. Такая изоляция достигается в большинстве случаев покрытием металла защитной пленкой, не проницаемой для коррозионной среды. В случаях, когда нанесение защитной пленки по условиям работы металла или изделия невозможно, применяют электрохимические методы защиты.

Из большого числа разработанных методов защиты металлов от коррозии в настоящее время чаще других применяют покрытие защищаемого металла пленками — металлической (оцинковка, лужение) или лакокрасочной.

К числу преимуществ лакокрасочных покрытий перед металлическими нужно отнести: большой ассортимент лакокрасочных материалов, позволяющий выбирать материал, пригодный для лю-

бых условий службы металла; высокую эластичность, вследствие чего защитная пленка может следовать за всеми изменениями величины и формы металла, вызванными температурными колебаниями; меньшую стоимость сравнительно с металлом; высокие декоративные качества и ряд других. Поэтому защита металла лакокрасочными покрытиями распространена значительно больше, чем все остальные методы защиты.

В простейшем случае для получения лакокрасочной пленки применяют олифы. Более прочные и твердые пленки получают нанесением различных лаков. Вследствие наличия во всякой лаковой пленке микроскопических пор водяные пары из атмосферного воздуха могут диффундировать через лаковую пленку к поверхности металла. Часть водяных паров при этом задерживается в пленке и вызывает ее набухание. Для характеристики влагопроницаемости различных лаковых пленок Акимов приводит следующие данные (влагопроницаемость пленки олифы принята за 100):

Масляный лак с алюминиевым порошком . .	15
Нитроцеллюлозные лаки	20—120
Шеллачный лак	20
Асфальтовый лак	7
Винилацетатный лак	140

Для уменьшения проницаемости лакокрасочной пленки в нее вводят нерастворимые в лаке красящие вещества — *пигменты*. Природа пигмента оказывает большое влияние на защитные свойства пленки. Акимов делит пигменты на три группы: *ингибитивные*, *нейтральные* и *стимуляторы*. В качестве примеров пигментов различных групп он называет:

Ингибитивные	Нейтральные	Стимуляторы
Al-порошок	Барит	Некоторые окислы железа
Zn-пыль	Хромат свинца	Графит
Хромат цинка	Титанат свинца	Сажа
Основной хромат свинца	Некоторые окислы железа	
Свинцовый сурик	Свинцовые белила	

Пленки с ингибитивными пигментами обладают способностью защищать металл даже в том случае, когда пленка повреждена; пленки с нейтральными пигментами такими свойствами не обладают; пленки же, содержащие пигменты-стимуляторы, могут в случае повреждения даже несколько ускорить коррозию.

Влияние пигментов на свойства лакокрасочной пленки не ограничивается только уменьшением ее влагопроницаемости и набухания. Как вещества более твердые, чем пленкообразователь, пигменты повышают также твердость и прочность лакокрасочного покрытия. Некоторые пигменты, которые Акимов относит к категории ингибитивных, как например хромат цинка, основной хромат свинца, свинцовый сурик и другие, обеспечивают повышение

антикоррозионных свойств лакокрасочных покрытий. Присутствие пигмента в красочной пленке оказывает также большое влияние и на скорость ее старения, т. е. на ее долговечность.

Старением называется комплекс процессов, протекающих в лакокрасочных пленках, в результате которых свойства пленки изменяются и она в конце концов разрушается. Так, например, при старении пленки эластичность ее падает, хрупкость увеличивается, цвет темнеет и т. д. Процессы старения пленки протекают значительно быстрее при действии на нее света и особенно коротковолнового. Находящийся в пленке пигмент может падающий на пленку свет либо диффузно отражать, либо поглощать, либо, наконец, зеркально отражать.

Различное отношение частиц пигмента к падающему свету зависит от природы пигмента и формы его частиц. Если в пленке содержится пигмент, диффузно рассеивающий свет, то некоторая часть падающего света отражается и внутрь пленки. Пигменты синих тонов поглощают длинноволновый свет, а коротковолновый они отражают во все стороны, следовательно, и внутрь пленки, поэтому эти пигменты должны вызывать ускоренное старение пленки. Красные пигменты поглощают коротковолновый свет и отражают преимущественно длинноволновый, следовательно, они должны замедлять старение красочной пленки. Поэтому в многослойном покрытии, подвергающемся длительному воздействию света, рекомендуется один слой делать красным.

За последние десятилетия в качестве пигментов большое применение нашли алюминиевые порошки, которые в лакокрасочной технике называют пудрами или бронзами. Широкое распространение этих пигментов объясняется чешуйчатой формой их частиц. При нанесении алюминиевой краски на окрашиваемую поверхность частицы алюминия располагаются параллельно поверхности красочного слоя. Являясь миниатюрными зеркалами, такие частицы зеркально отражают весь падающий на них свет, в том числе и коротковолновый, и поэтому сильно замедляют процесс старения красочной пленки, а следовательно, и удлиняют срок ее службы. Кроме того, отражение красных и инфракрасных лучей предохраняет окрашенное изделие от нагревания. Это последнее обстоятельство широко используется нефтяной промышленностью и транспортом. Окраска нефте- и бензохранилищ, а также железнодорожных цистерн краской, содержащей в качестве пигмента алюминиевую пудру, предохраняет их от нагревания солнечными лучами и уменьшает таким образом испарение наиболее дорогих легколетучих фракций.

Наконец, все пигменты выполняют в большей или меньшей степени роль декоративной составной части лакокрасочного покрытия, так как сообщают ему определенный цвет и внешний вид.

Некоторые пигменты обладают специфическими свойствами, определяющими область их применения. Так, в настоящее время

установлено, что цинковый крон является лучшим ингибитором, т. е. лучшим материалом для предохранения от коррозии алюминия и его сплавов, поэтому в грунтовки для алюминия и его сплавов в качестве пигмента вводят обязательно цинковый крон.

Окись ртути и закись меди являются сильными ядами для низших представителей морской фауны, отчего они всегда входят в состав красок для подводных частей судов; при отсутствии этих пигментов в красочной пленке на обшивке судов поселяются представители морской флоры и фауны. Размножаясь и отмирая на поверхности судна, они образуют толстые слои, в результате чего судно получает дополнительную нагрузку, скорость его при этом падает, а расход топлива резко повышается.

Некоторые пигменты, преимущественно ярких цветов, применяют для изготовления сигнальных красок. К числу таких пигментов относятся также люминофоры и термоскопические пигменты. *Люминофорами* называют пигменты, которые после облучения их дневным светом или ультрафиолетовыми лучами (а некоторые и без предварительного облучения), обладают способностью светиться в темноте. Эти пигменты применяют для изготовления циферблатов приборов, работающих в темноте. Люминофоры приобретают особенно большое значение для изготовления дорожных знаков и сигналов в затемненных местах. *Термоскопическими пигментами* называют вещества, цвет которых изменяется при определенных температурах. Их применяют для нанесения сигнальных знаков на подшипники и детали машин, находящиеся в местах, неудобных или недоступных для определения степени их нагревания. Повышение температуры таких изделий выше допускаемой может быть определено на расстоянии по изменению цвета сигнальной окраски. Цвет термоскопических пигментов различного состава изменяется при разных температурах.

Кроме лакокрасочной промышленности, большое количество пигментов используют и другие отрасли промышленности. Так, полиграфическая промышленность применяет большие количества сажи и цветных пигментов для изготовления типографских и литографских красок; резиновая промышленность потребляет в качестве наполнителя резины большое количество цинковых и литопонных белил, а также и сажи, введение которой в резину повышает сопротивление последней на истирание и разрыв.

Вискозная промышленность применяет двуокись титана в качестве добавки к вискозе для получения матового шелка.

Большое количество глета и сурика используется аккумуляторной промышленностью в качестве сырья для формовки аккумуляторов и т. д.

Все красящие вещества, применяемые в лакокрасочной промышленности, можно разбить на две группы: 1) вещества минерального происхождения и 2) вещества органического происхо-

ждения. По растворимости в пленкообразователе красящие вещества делят на красители и пигменты. Красящие вещества, растворяющиеся в пленкообразователе, называют *красителями*, нерастворяющиеся — *пигментами*. Некоторые красящие вещества могут быть пигментами с одними пленкообразователями и красителями — с другими. Так, некоторые азокрасители в водных красках являются пигментами, так как в воде не растворяются, в масляных же средах они являются красителями, так как хорошо растворяются в жирах и углеводах. Суспензию пигмента в пленкообразователе называют *краской*.

Глава II

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ

ЦВЕТ [12—14]

Природа света

Первая попытка объяснить природу света была сделана Ньютоном. Созданная им в 1669 г. корпускулярная теория света объясняла свет истечением из светящегося тела мельчайших материальных частиц (корпускул). Корпускулы, двигаясь по прямым линиям, могут попадать в глаз. В этом случае они ударяются о зрительный нерв, раздражают его и таким образом вызывают ощущение света.

Одновременно с Ньютоном Гук в 1665 г. предложил другую теорию, по которой свет представляет собой волнообразные колебания в эфире. Разработанная позже Гюйгенсом и Френелем, а в позднейшее время Максвеллом волновая теория света в настоящее время общепризнана.

По современным воззрениям, свет представляет собой электромагнитные возмущения, распространяющиеся в пространстве при изменении электромагнитного состояния тела. Эти возмущения распространяются в пространстве волнообразно. Длина волны, т. е. расстояние между двумя максимальными подъемами волны, может быть различной. В зависимости от длины волны различают следующие области явлений:

явления электромагнитные (радиоволны), вызываемые колебаниями с длиной волны 10^6—10^{12} mμ;

явления оптические, вызываемые колебаниями с длиной волны 380—760 mμ;

рентгеновские лучи, вызываемые колебаниями с длиной волны 0,5—51 mμ.

Из очень широкой области электромагнитных колебаний на зрительные нервы действуют только колебания с длиной волны 380—760 mμ. Волны, длина которых находится в пределах $0{,}76 \cdot 10^3$—$3 \cdot 10^5$ mμ, составляют область инфракрасных лучей, а волны длиной 51—380 mμ — область ультрафиолетовых лучей. Волны различной длины в пределах 380—760 mμ, действуя на зрительные нервы, вызывают ощущение света разных цветов. Амплитуда волнообраз-

ных колебаний, т. е. высота гребня волны над ее средним уровнем, на окраску света не влияет, а определяет только его силу — интенсивность окрашивания.

Систематика цветов

Белый, или дневной, свет состоит из колебаний волн самой различной длины. Если же свет состоит из колебаний волны одной определенной длины, то он имеет и определенную окраску, обусловленную длиной этой волны. Такой свет называется *монохроматическим*. Монохроматический свет можно получить, например, вводя в бесцветное пламя газовой горелки самое незначительное количество хлористого натрия. Пламя горелки при этом окрашивается в яркий желтый цвет. Этот желтый цвет практически принимают за монохроматический. В действительности же он состоит из нескольких видов колебаний с очень небольшой разницей длины волны.

Все тела, которые мы видим, светятся либо собственным светом, либо, что бывает чаще, отражают свет, падающий на них с какого-нибудь светящегося тела.

Если тело испускает свет, состоящий одновременно из колебаний волн самой различной длины, то оно кажется нам белым; если же тело испускает свет определенной длины волны, то оно кажется окрашенным. В последнем случае можно установить не только наличие окраски света, но и ее характер, т. е. отличие ее от белого света. Так, например, одно тело имеет синюю окраску, а другое красную. Про такие цвета, разница между которыми обусловлена разной длиной волны света, говорят, что они различаются по *цветовому тону*.

Если два тела одного цветового тона осветить белым светом разной яркости, то цвет этих тел будет казаться разным, но различаться он будет не цветовым тоном, который в обоих случаях одинаков, а количеством отраженного света. Про такие цвета, которые различаются не цветовым тоном, а количеством отраженного света, говорят, что они различаются по *яркости*, или *светлоте*. Таким образом, цветовой тон характеризует качественную сторону окраски тела, а яркость — количественную.

Однако знания только цветового тона и яркости еще недостаточно для полной характеристики цвета.

Все цвета можно разделить на две группы: хроматические и ахроматические. К *ахроматическим цветам* относятся белый и все нейтральные серые вплоть до черного [1].

---

[1] *Нейтральными серыми* называют серые цвета, не имеющие цветных оттенков. Так, серый цвет, имеющий хотя бы слабый желтоватый или синеватый оттенок, является серым, но нейтральным серым его назвать уже нельзя. Нейтральный серый легче всего получить, рассматривая белую поверхность в густой тени. Различные нейтральные серые вплоть до самых темных, близких к черным, отличаются от белых только количеством отраженного света, или яркостью.

Остальные цвета, не входящие в группу ахроматических, называют *хроматическими*, или *цветными.*

Хроматические цвета одного цветового тона можно расположить в непрерывный ряд, на одном конце которого помещаются цвета, очень слабо окрашенные и мало отличающиеся от нейтрального серого, а на другом конце — сильно окрашенные. Цвета такого хроматического ряда можно рассматривать как один цвет, но разбавленный различным количеством ахроматического цвета, т. е. белого или нейтрального серого. Про цвета подобного ряда говорят, что они отличаются по *чистоте*, или *насыщенности.* Цвета, незначительно отличающиеся от нейтрального серого, называют слабонасыщенными, сильно же окрашенные, т. е. содержащие мало ахроматического цвета или совсем его не содержащие, называют насыщенными.

Всякий цвет может быть точно определен по трем основным его признакам: по цветовому тону, яркости и насыщенности. Два цвета, у которых цветовой тон, яркость и насыщенность равны, совершенно одинаковы. При различии же хотя бы одного из этих параметров — цвета не одинаковы.

Описанные признаки, как будет показано ниже, дают возможность всякий цвет определить числовыми величинами. В производстве пигментов такое определение имеет большое значение, так как одно описание цвета не дает возможности воспроизвести пигмент, не имея перед собой соответствующего образца.

Эти три основных параметра дают возможность построить систему классификации цветов. Если взять красный цвет, то наиболее близкими к нему по цветовому тону будут, с одной стороны, пурпурно-красный, а с другой, — красно-желтый или оранжевый, к последнему же будет примыкать желтый, затем желто-зеленый, зеленый, сине-зеленый, синий, фиолетово-синий, фиолетовый, пурпурно-фиолетовый и снова пурпурно-красный.

Таким образом, если расположить цвета так, чтобы наиболее близкие по цветовому тону стояли рядом, то они образуют замкнутую кривую. Форма этой кривой будет указана ниже, пока же для простоты дальнейшего изложения ее можно принять за окружность, которую в этом случае называют *цветовым кругом.*

Выше было указано, что все ахроматические цвета различаются между собою количеством отражаемого света, т. е. яркостью. При расположении их в систему они разместятся по прямой, которая начинается с чисто белого цвета и кончается черным, т. е. отсутствием всякого цвета. Между черным и белым находятся все нейтральные серые, причем чем светлее серый, тем ближе он помещается к белому, чем темнее, тем ближе к черному.

Хроматический цвет любого цветового тона может изменяться по яркости и насыщенности. Чем больше света отражает предмет, тем ярче его цвет. Когда предмет отражает минимальное количество

света, его цвет, независимо от цветового тона, приближается к темно-серому; когда же он совсем не отражает света, он кажется черным. И действительно, в полной темноте предметы любого цвета кажутся черными.

Таким образом, все хроматические цвета должны сходиться в точке черного цвета. Чем ярче освещение предмета, тем большее количество света он отражает — тем ярче его цвет. Следовательно, на любой прямой, характеризующей определенный цветовой тон, по мере удаления от точки черного цвета будут располагаться все более яркие цвета одного и того же цветового тона.

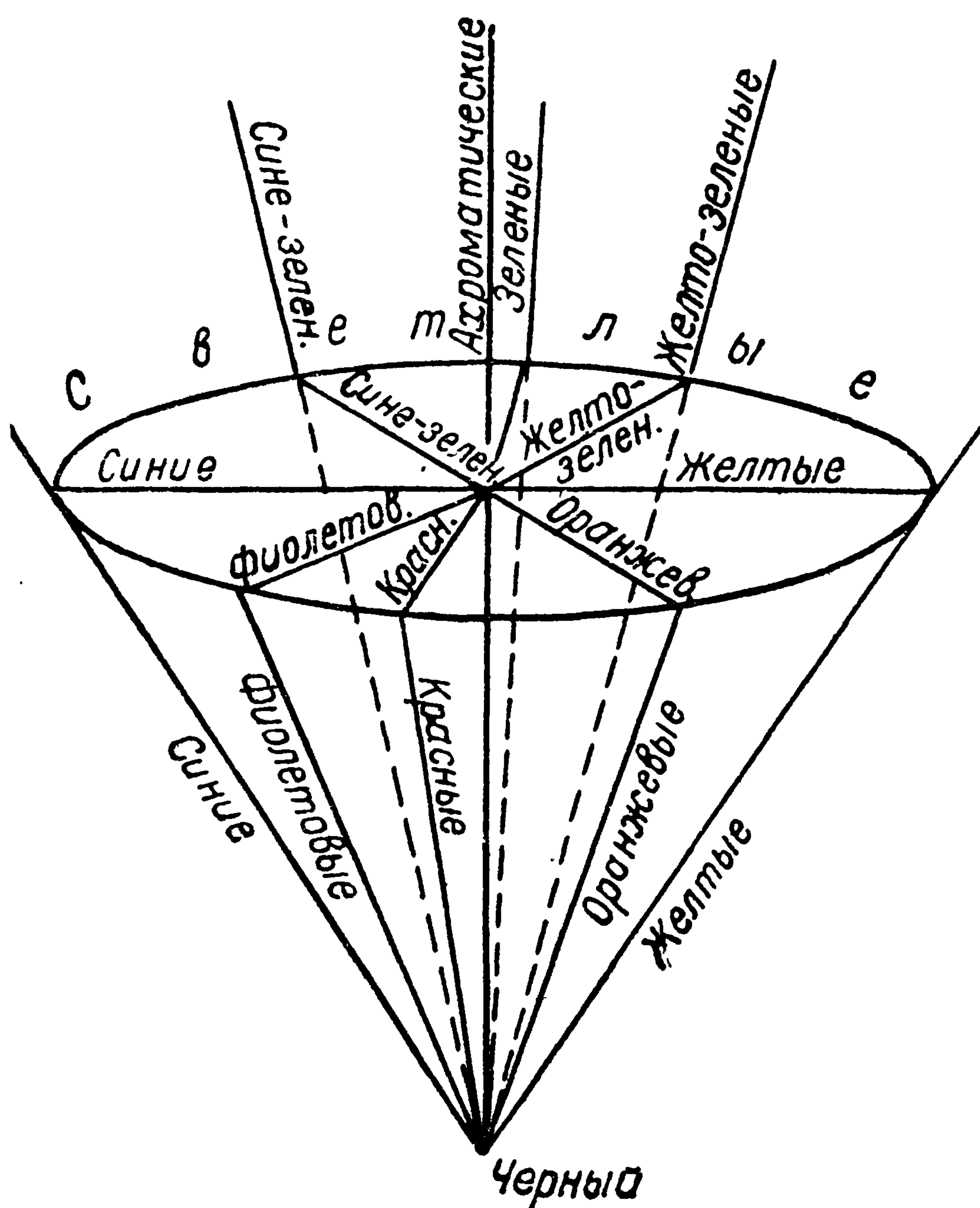


Рис. 10. Цветовой конус.

Хроматические цвета одного цветового тона и яркости различаются между собой по насыщенности. Чем более насыщен цвет, тем дальше он от нейтральных серых.

Эти соображения позволяют расположить все известные цвета в целях их систематизации в виде *конуса* (рис. 10). По оси конуса располагаются ахроматические цвета, причем в вершине конуса находится черный, а по мере удаления от вершины — все более светлые нейтральные серые. Этот ряд заканчивается белым (или бесцветным) цветом. Вследствие того что по оси конуса располагаются ахроматические цвета, ее называют *ахроматической осью.*

Все хроматические цвета располагаются по прямым, исходящим из вершины конуса, т. е. из точки черного цвета. Чем цвет насыщеннее, тем дальше он отстоит от ахроматической оси; образующие конуса будут соответствовать наиболее насыщенным, так называемым *спектральным,* цветам. На каждой такой прямой, соответствующей цвету определенного цветового тона и насыщенности, будут расположены цвета, различающиеся между собой по яркости.

Цвета малой яркости помещаются на этих прямых близко к точке черного цвета. Чем ярче цвет, тем дальше от точки черного цвета он расположится на прямой, соответствующей цвету определенного цветового тона и насыщенности.

При сечении конуса плоскостью, перпендикулярной ахроматической оси, в сечении получается круг (рис. 11), площадь которого тем больше, чем дальше плоскость сечения прошла от вершины конуса. В центре такого круга находится точка, соответствующая одному из нейтральных серых. Этот нейтральный серый будет тем светлее, чем дальше плоскость сечения прошла от вершины конуса. По радиусам круга расположены цвета одного цветового тона. Чем ближе к центру находится цвет, тем он ближе к нейтральному серому и, следовательно, тем менее он насыщен. По наружной окружности расположены наиболее насыщенные, спектральные цвета. Цвета, находящиеся в плоскости одного круга, отличаются от цветов другого круга яркостью. Чем ближе к вершине конуса проходит сечение, тем менее яркие цвета попадают в него. Круг, полученный при сечении конуса на очень небольшом расстоянии от его вершины, содержит цвета, обладающие очень незначительной яркостью, т. е. почти черные.

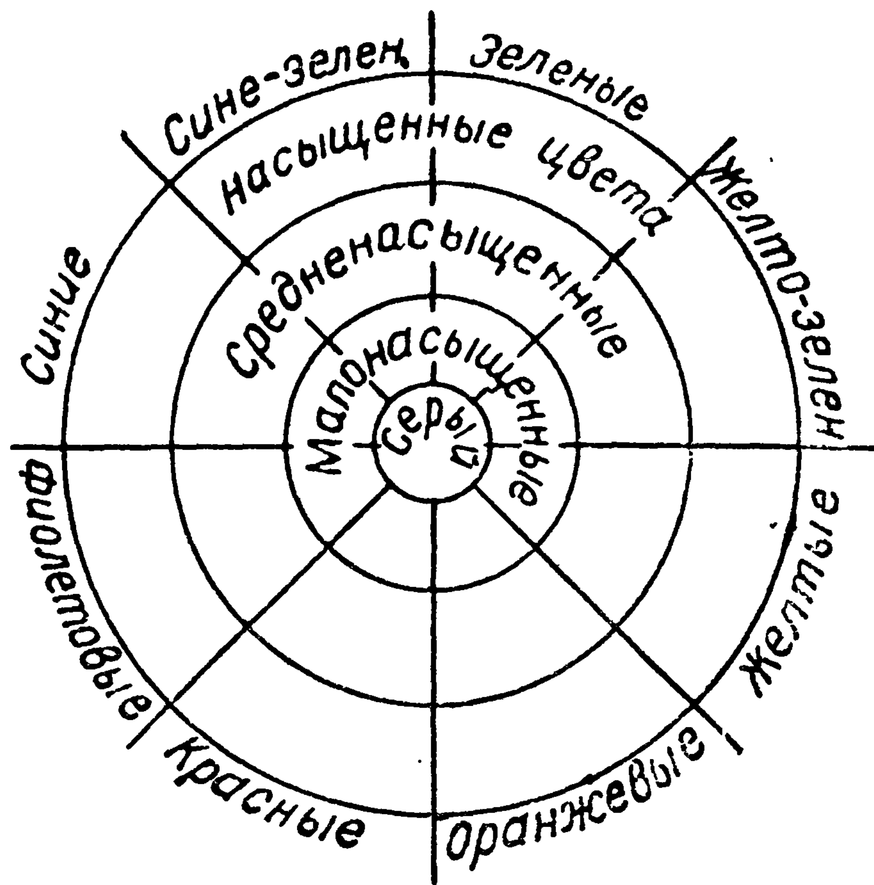


Рис. 11. Цветовые круги.

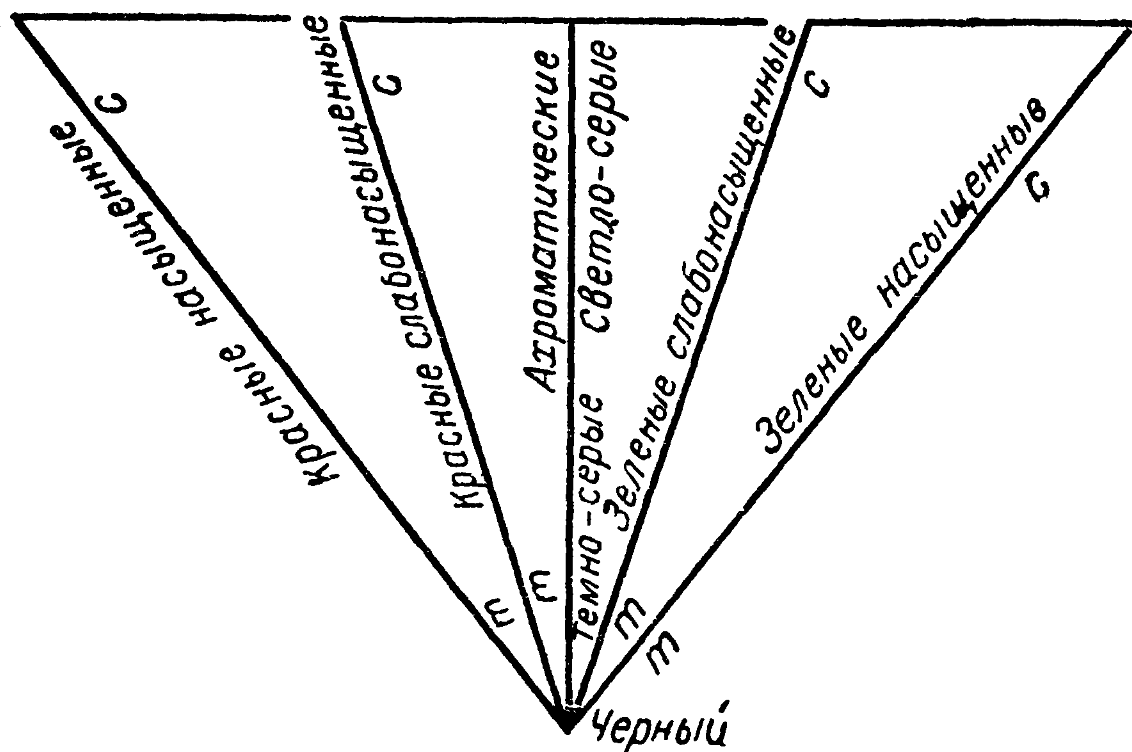


Рис. 12. Теневые ряды:
с — светлые; *т* — темные.

Если пересечь конус плоскостью, проходящей через ахроматическую ось, то в сечении получается треугольник (рис. 12), одна из вершин которого, соответствующая вершине конуса, будет точкой черного цвета, а две стороны треугольника, образующие этот угол, будут соответствовать двум насыщенным цветам определенных цветовых тонов. Если сечение конуса плоскостью произведено через образующие, соответствующие зеленому и красному цветам, то одна из сторон угла соответствует насыщенному красному, другая — насыщенному зеленому.

Прямая, делящая пополам угол, в котором расположена точка черного цвета, будет ахроматической осью конуса, попавшей в плоскость сечения, и на ней, следовательно, расположатся все нейтральные серые вплоть до черного. Между ахроматической осью и стороной, соответствующей насыщенному красному цвету, будут расположены все красные одного цветового тона, различающиеся между собой по яркости и насыщенности. Чем ближе к ахроматической оси находится красный цвет, тем он менее насыщен, и наоборот. Красные цвета, лежащие на одной прямой, характеризуются одинаковой насыщенностью и различаются между собой только по яркости. Наименее яркие, т. е. наиболее темные, красные будут вблизи угла, соответствующего черному цвету. По другую сторону ахроматической оси расположены в том же порядке все зеленые цвета.

При сечении конуса плоскостью, проходящей через две другие образующие конуса, характеризующие два других цвета, например желтый и синий, получается такое же взаимное расположение этих цветов.

Цветовые ощущения

Для объяснения восприятия цветовых ощущений Гельмгольц предложил так называемую теорию *трехцветных цветовых ощущений;* в настоящее время она является наиболее распространенной для объяснения всех явлений в области цветов. Цветовые ощущения возникают в результате раздражения чувствительных окончаний зрительного нерва, составляющих внутреннюю сетчатую оболочку глаза. Чем бы ни было вызвано раздражение зрительного нерва, оно всегда воспринимается сознанием как зрительное ощущение.

Окончания зрительного нерва состоят из элементов двух типов: палочек и колбочек. Способностью воспринимать цветовые ощущения обладают только колбочки. По теории Гельмгольца, в колбочках имеется по три нервных центра: один из них может воспринимать раздражения, соответствующие только красному цвету, другой — зеленому и третий — синему. Ощущения всех других цветов создаются в результате одновременного раздражения двух или трех центров. Характер цветового ощущения определяется силой раздражения каждого из нервных центров. Одновременное и одинаково сильное раздражение всех трех нервных центров создает ощущение ахроматического цвета — белого, если раздражение нервных центров велико, и нейтрального серого, если оно мало.

Чувствительность красных, зеленых и синих центров к волнам различной длины можно представить в виде кривых в системе координат, по оси абсцисс которой отложены длины волн, а по оси ординат — чувствительность нервных центров (рис. 13). Кривая R изображает чувствительность красных центров, G — зеленых и B — синих.

Кривые, изображенные на рис. 13, позволяют следующим образом объяснить ощущения цветов, вызываемые волнами различной длины. Волны длиной около 400 mμ раздражают только синие и красные центры. Зеленые центры могут раздражаться волнами длиной лишь несколько больше 400 mμ. При увеличении длины волн от 400 до 500 mμ раздражение зеленых центров остается незначительным, синих — растет очень быстро, а красных — значительно медленнее, причем раздражение красных центров оказывается сначала сильнее, чем зеленых.

Так как волны длиной 400 mμ действуют одновременно на синие и красные центры, то раздражение, вызванное ими, воспринимается как ощущение цвета среднего между синим и красным, т. е. фиолетового. По мере увеличения длины волны начинает преобладать раздражение синих центров, и ощущение чисто фиолетового переходит в ощущение фиолетового с постепенным преобладанием синего цвета. Из характера кривых видно, что волны длиной 480 mμ раздражают красные и зеленые центры одинаково (кривые пересекаются). Вследствие этого при раздражении нервных центров волнами длиной 480 mμ появляется ощущение чисто синего цвета, так как одинаковое раздражение зеленых и красных центров вызывает ощущение белого цвета.

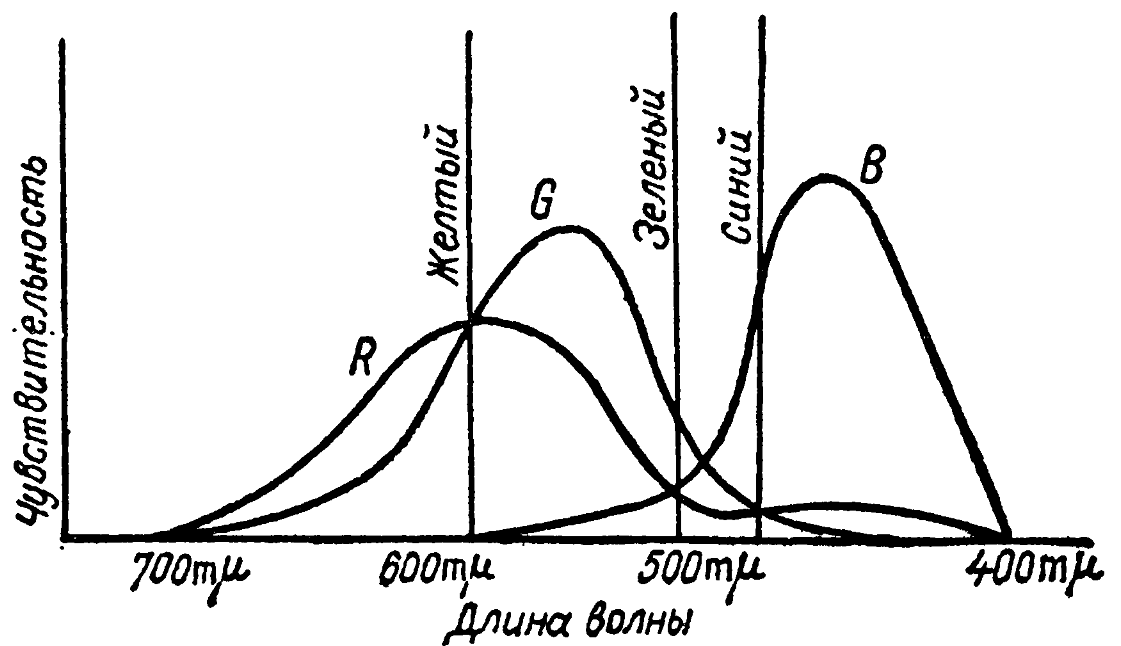


Рис. 13. Кривые чувствительности нервных центров.

Таким образом, раздражение нервных центров волнами длиной 480 mμ воспринимается как ощущение синего цвета, но так как в этом синем содержится некоторое количество ахроматического цвета, то этот синий воспринимается как синий пониженной насыщенности.

При длине волны около 490—500 mμ раздражение зеленых центров становится сильнее, чем раздражение синих, и поэтому цвет воспринимается как зеленый, хотя и с синим оттенком.

Дальнейшее увеличение длины волны до 600 mμ вызывает ощущение зеленовато-желтого, так как наиболее сильно раздражаются центры зеленые и красные, а синие центры раздражаются очень слабо.

При длине световой волны 600 mμ синие чувствительные центры почти совсем не раздражаются, и в результате одинаково сильных раздражений только зеленых и красных центров воспринимается ощущение желтого цвета.

Увеличение длины световой волны от 600 до 700 mμ ослабляет раздражение красных центров, но еще сильнее ослабляет раздражение зеленых, в результате чего при длине волны выше 600 mμ цвет воспринимается как красный с желтоватым оттенком, а при дальнейшем увеличении длины волны — как оранжевый и, наконец, красный.

В табл. 3 чувствительность нервных центров к волнам различной длины дана в числовых выражениях.

ТАБЛИЦА 3

Длина волны, mμ	Чувствительность нервных центров			Длина волны, mμ	Чувствительность нервных центров		
	красных	зеленых	синих		красных	зеленых	синих
400	0,24	0,00	2,10	560	8,10	10,90	0,18
420	0,90	0,00	7,90	580	8,40	7,90	0,06
440	1,40	0,00	13,00	600	7,25	4,50	0,02
460	1,35	0,37	13,40	620	5,25	1,98	0,00
480	1,00	1,33	8,30	640	2,70	0,78	0,00
500	1,20	3,35	2,33	660	1,05	0,20	0,00
520	3,47	7,30	1,10	680	0,31	0,04	0,00
540	6,75	11,00	0,52	700	0,23	0,03	0,00

Сложные и дополнительные цвета

Всякий раз, когда на нервные центры действует свет, состоящий из колебаний волны одной определенной длины, т. е. монохроматический свет, создается ощущение одного из спектральных цветов. Однако чаще приходится иметь дело со светом, который состоит из колебаний нескольких волн различной длины. В этом случае создается ощущение *сложных цветов*, которых нет среди спектральных. К числу таких сложных цветов относятся, например, все оттенки пурпурного и все ахроматические цвета. В частности, белый цвет представляет собой колебания волн самой разнообразной длины. Каждое из колебаний, составляющих белый цвет, раздражает красные, зеленые и синие нервные центры; вследствие равенства этих раздражений и создается ощущение белого цвета.

Ощущение белого цвета может получиться также в результате раздражения нервных центров колебаниями только двух волн различной длины, если при этом раздражения красных, зеленых и синих нервных центров равны. Такие два цвета, которые при одновременном воздействии на нервные центры вызывают ощущение белого или серого цвета, называют *дополнительными*.

В цветовом конусе дополнительные цвета располагаются на противоположных концах одного диаметра круга (рис. 11, стр. 39). Так, ощущение белого цвета создается при одновременном воздействии на нервные центры желтого и синего спектральных цве-

тов. Желтый цвет возбуждает в одинаковой мере красные и зеленые нервные центры, но почти совсем не возбуждает синих (рис. 13, стр. 41). Если желтый и синий спектральные цвета смешать в таких соотношениях, чтобы синие нервные центры были раздражены так же сильно, как красные и зеленые, то получается ощущение белого цвета. Соотношения, в которых следует брать желтый и синий цвета, чтобы получить белый, можно определить расчетом и экспериментально (см. ниже).

Окраска прозрачных и непрозрачных тел

Всякое тело становится видимым только в том случае, если оно или светится собственным светом, или отражает свет какого-нибудь другого светящегося тела.

Тело, которое мы видим вследствие отражения им света другого тела, может, очевидно, отражать только те лучи, которые на него падают; поэтому цвет тел, видимых нами вследствие отражения ими света других тел, находится в прямой зависимости от характера света, излучаемого светящимся телом.

Когда на тело падает какой-нибудь свет, то часть света этим телом поглощается, а часть либо отражается, либо преломляется и проходит сквозь тело. Тела, которые свет только поглощают и отражают, называются *непрозрачными*, а те, которые часть света поглощают, а часть пропускают, называются *прозрачными*. Тел, которые не поглощали бы части падающего на них света, не существует. Таким образом, свет, прошедший сквозь прозрачное тело или отраженный от непрозрачного тела, всегда обладает меньшей яркостью, чем падающий свет; при этом изменяется не только его яркость, но и цветовой тон. Последнее обстоятельство зависит от так называемого *избирательного поглощения* тел.

Избирательное поглощение тел заключается в том, что всякое тело обладает способностью поглощать различные количества составных частей падающего на него света, поэтому свет одной длины волны (цвета) поглощается в большем количестве, чем свет другой длины волны. Каждое вещество обладает способностью поглощать всегда одну и ту же часть падающего на него света, причем совершенно определенную для света каждой длины волны. Наряду с этим количество поглощенного света зависит от длины пути, который свет проходит в веществе. Чем больше этот путь, тем больше поглощается света. Так, например, если при прохождении светом пути длиной в 1 *см* вещество поглощает 25% света, а пропускает 75%, то при прохождении света через второй сантиметр вещество пропускает опять 75%, но уже не от всего количества света, а только от прошедшего, т. е. $75 \cdot 0{,}75 = 56{,}3\%$. При увеличении пути, проходимого светом в веществе, в арифметической прогрессии количество проходящего света уменьшается в геометрической прогрессии.

Наличие избирательного поглощения объясняет окраску прозрачных и непрозрачных веществ.

При освещении непрозрачного тела дневным светом часть падающего света поглощается телом, причем из-за избирательного поглощения тело поглощает отдельные составные части падающего света не в таком соотношении, в каком они находятся в падающем свете. Вследствие этого соотношение составных частей дневного света в отраженном свете будет нарушено, и он окрасится в цвет, дополнительный тому, который преимущественно поглотился телом. Так, например, тело, цвет которого воспринимается как желтый, поглощает из падающего на него дневного света преимущественно синий, вследствие чего в отраженном свете будет содержаться ничтожное количество синего, и он окрасится в желтый цвет, дополнительный синему. Избирательным поглощением тел объясняется и разная их окраска при различном освещении. Известно, что свет электрической лампочки богаче желтым цветом, чем дневной свет, поэтому при освещении одного и того же предмета дневным и электрическим светом состав отраженного света будет разным, а следовательно, и окраска предмета будет разной.

При освещении прозрачного тела часть света также поглощается, и это избирательное поглощение увеличивается, как было указано, в геометрической прогрессии при увеличении пути, проходимого светом в теле, в арифметической прогрессии.

Свет, не поглощенный телом, проходит сквозь тело, и его состав определяет окраску прозрачного тела.

Если смотреть сквозь желтое стекло на дневной свет, то в глаз попадают не все составляющие дневного света: синие спектральные цвета поглощаются стеклом и тем полнее, чем толще стекло, вследствие чего в глаз попадает дневной свет, в котором синий отсутствует, т. е. свет, окрашенный в желтый цвет.

Этим же явлением избирательного поглощения объясняется и изменение цвета, наблюдаемое при увеличении толщины прозрачного тела или среды. К числу таких явлений относится появление окраски в толстых слоях воды и стекла и темная окраска толстого слоя лака.

Для объяснения появления синеватой окраски толстых слоев стекла предположим, что стекло поглощает при прохождении через него дневного света 10% желтого света и 5% синего и, следовательно, пропускает 90% желтого и 95% синего света. Эта разница незначительна, и поэтому дневной свет, проходящий через тонкое стекло, кажется неокрашенным. При толщине стекла 2 *см* количество прошедшего света будет соответственно $90 \cdot 0{,}9 = 81\%$ и $95 \cdot 0{,}95 = 90\%$; при толщине 3 *см* $81 \cdot 0{,}9 = 73\%$ и $90 \cdot 0{,}95 = 86\%$.

Разница в количестве желтого и синего цветов, прошедших через стекло, составляет, как видно из этого примера, при толщине стекла 1 *см* — 5%; при толщине 2 *см* — 9%, при толщине 3 *см* — 13% и т. д.

При достаточно большой толщине стекла проходящий свет будет отличаться от дневного недостачей большой части желтого света и значительно меньшей части синего, вследствие чего он будет окрашен в синий цвет.

Смешение цветов

Простейший случай смешения цветов — прохождение света через два цветных стекла.

Если пропустить свет последовательно через желтое и синее стекла, то при прохождении света через желтое стекло последнее поглощает фиолетовый и синий свет, а проходит через стекло сине-зеленый, зеленый, желто-зеленый, желтый, оранжевый и красный. При пропускании через синее стекло поглощается желтый, оранжевый и красный, а проходит сине-зеленый, зеленый и желто-зеленый свет.

Таким образом, свет, прошедший через два таких стекла, содержит только зеленые части дневного света и окрашен, следовательно, в зеленый цвет. Такую же окраску примет дневной свет при прохождении сначала через синее стекло, а потом через желтое.

Подобное смешение цветов нельзя собственно назвать даже смешением, так как в этом случае происходит отнятие составляющих дневного света. Поэтому его называют *субстрактивным* смешением (полученным вычитанием).

От субстрактивного смешения следует отличать смешение *аддитивное* (получаемое сложением).

Примером аддитивного смешения может служить быстро вращающийся круг, отдельные секторы которого окрашены в разные цвета. При быстром вращении такого круга цветовые ощущения, воспринимаемые от различных секторов, как бы накладываются одно на другое, в результате чего создается одновременное ощущение нескольких цветов.

Если круг раскрасить в спектральные цвета, то получается ощущение белого цвета. Такое же ощущение белого получается при окраске двух половинок круга в любые дополнительные цвета.

Оптические явления в красочной пленке

Часть света, падающего на красочную пленку, отражается от ее поверхности, а часть преломляется и проходит в пленку. Отраженный от поверхности пленки свет определяет внешний вид пленки, т. е. создает ощущение блеска или матовости. Часть света, преломляющаяся и проходящая в пленку, встречает в последней частицы пигмента, от которых она отражается; эта вторая часть света, попадая в глаз, создает ощущение цвета красочной пленки, который зависит от избирательного поглощения пигмента, находящегося в пленке.

Если поверхность пленки является совершенно ровной, то пучок света, падающий на эту поверхность, отражается в направлении, при котором угол падения равен углу отражения. Такое отражение называется *зеркальным*. Пучок света, зеркально отраженный от совершенно ровной поверхности, создает ощущение блеска (блика) в том месте поверхности, в котором произошло отражение света.

Ощущение матовости создается в том случае, когда поверхность, кажущаяся невооруженному глазу совершенно ровной, оказывается при рассмотрении ее под увеличением состоящей из большого числа маленьких поверхностей, наклоненных под разными углами (рис. 14). Отражение света от этих маленьких поверхностей происходит по тем же законам, по которым свет отражается от ровной поверхности. Но так как эти маленькие поверхности наклонены под разными углами, то пучок параллельных лучей падает на каждую из них также под разными углами.

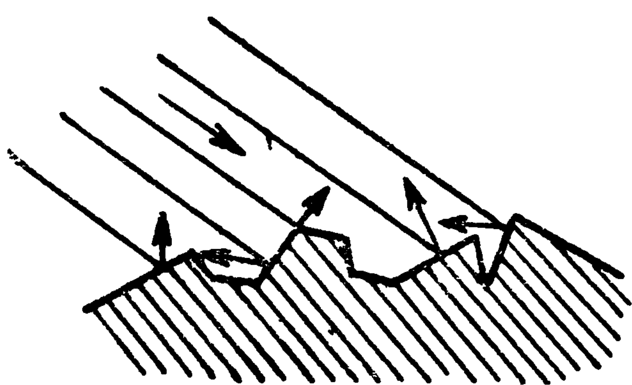


Рис. 14. Матовая поверхность (увеличенная).

Вследствие падения под разными углами отдельные тонкие пучки света отражаются не в одном направлении, а в самых разнообразных, и получается не один блик, а очень большое количество мельчайших бликов, из которых только весьма небольшая часть попадает в глаз. Такое отражение света называется *диффузным*.

Матовую поверхность можно сделать блестящей, если подвергнуть ее шлифовке и полировке, т. е. механической обработке абразивом. В шлифовочном материале содержится абразив более крупный, в полировочном — мелкий. При обработке красочной пленки шлифовочным материалом все неровности срезаются, после чего поверхность обрабатывают полировочным материалом, который окончательно выравнивает поверхность. В результате такой обработки все неровности поверхности исчезают и матовая поверхность приобретает блеск.

Ход световых лучей в красочной пленке схематически показан на рис. 15. Из этой схемы видно, что падающий на пленку дневной (белый) свет на поверхности пленки разделяется на две части: одна часть его отражается зеркально, если поверхность ровная, или диффузно, если она матовая, другая же часть преломляется и входит в пленку. Пройдя в пленке путь, измеряемый микронами, преломленный луч встречает частицу пигмента.

Для простоты предположим, что в пленке находится только один пигмент. От поверхности пигмента часть света отражается и выходит обратно уже в виде диффузно-отраженного (рассеянного), но пока еще очень слабо окрашенного света. Та часть света, которая преломляется и входит в частицу пигмента, доходит до противоположной стороны частицы и здесь опять делится. Отразив-

шийся внутри частицы свет выходит из пленки очень слабо окрашенным, но все же он окрашен более сильно, чем свет, отраженный от поверхности частицы, так как часть света определенной длины волны поглотилась пигментом. Так как путь, пройденный светом в частице пигмента, невелик и избирательное поглощение растет с увеличением пути света в поглощающем теле, то свет, отраженный внутри первой частицы пигмента, выходит из пленки очень слабо окрашенным. Свет, преломившийся в первой частице пигмента, идет дальше внутрь пленки, пока не встречает второй частицы пигмента. В этой второй частице пигмента происходят те же явления, что и в первой. Свет, отразившийся внутри второй частицы, тоже

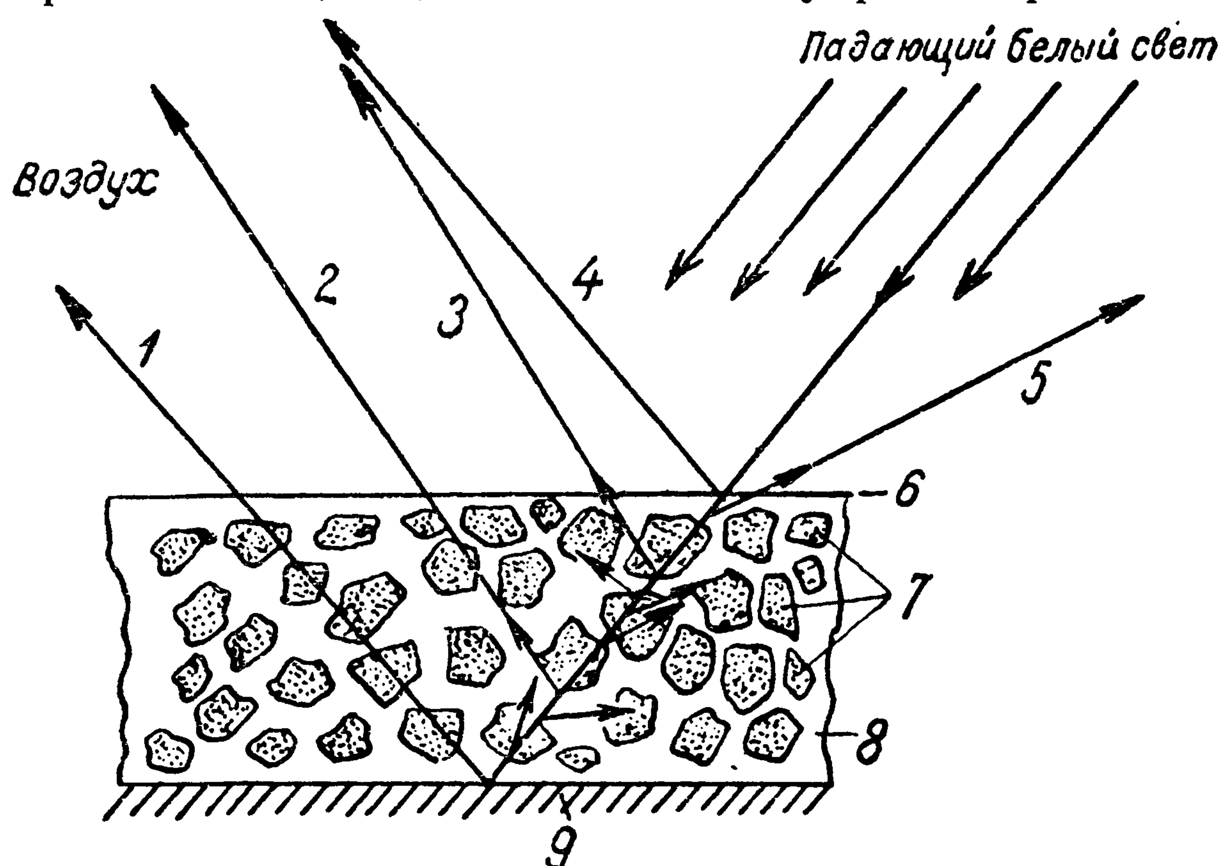


Рис. 15. Ход световых лучей в красочной пленке:

1 — очень сильно окрашенный свет; *2* — сильно окрашенный свет; *3* — очень слабо окрашенный свет; *4* — бесцветный зеркально-отраженный свет (блик); *5* — диффузно-отраженный свет; *6* — поверхность красочного слоя; *7* — частицы пигмента; *8* — пленкообразующее вещество; *9* — грунт.

выходит из пленки окрашенным, но его окраска интенсивней (насыщенней), чем окраска света, отразившегося от первой частицы, так как путь, пройденный им в поглощающей среде (пигменте), больше. Чем глубже в пленку проникает свет, тем через большее число частиц пигмента он проходит и тем насыщеннее становится окраска отраженного света.

Свет, прошедший всю толщу красочной пленки, отражается от поверхности грунта и выходит из пленки, пройдя на обратном пути дополнительно ряд частиц пигмента. Следовательно, свет, отразившийся от поверхности грунта, наиболее насыщен. Таким образом свет, отразившийся от поверхности пленки, окрашен в цвет, дополнительный тому, который поглощается пигментом. Поверхность кажется блестящей, если она совершенно гладкая, и матовой, если она не достаточно гладкая. Наконец, окраска тем насыщенней, чем глубже в пленку проникает свет, т. е. чем прозрачнее пигмент.

Измерение цвета

Ощущение цвета получается, как было указано на стр. 40, в результате раздражения красных, зеленых и синих нервных центров.

Если все три центра раздражаются одинаково сильно, то создается ощущение белого цвета, если же раздражение одного или двух центров преобладает, то создается ощущение какого-нибудь хроматического цвета. Этот цвет тем насыщеннее, чем сильнее преобладает раздражение одного или двух центров над остальными.

Если обозначить обусловленные действием какого-нибудь цвета величины раздражения красного центра через R, зеленого — G и синего — B, то легко показать, что из воспринимаемого цвета можно выделить некоторое количество белого цвета.

Так, если предположить, что из трех раздражений R, G и B наименьшим будет R, то мы сможем представить эти раздражения в виде:

Красного	$R+0$
Зеленого	$R+(G-R)$
Синего	$R+(B-R)$

Раздражения всех трех нервных центров, из которых каждое равно R, создают ощущение белого цвета. Выделить из воспринимаемого цвета белый в количестве, большем чем R, нельзя, так как раздражение красных нервных центров равно только R. После выделения белого зеленые центры будут раздражаться с силой $G-R$, а синие с силой $B-R$.

Таким образом, воспринимаемый цвет можно представить как сумму двух слагаемых, одним из которых является белый цвет, а другим — цвет, вызывающий раздражение зеленых центров, равное $G-R$, и синих, равное $B-R$.

Ощущение цвета, воспринимаемое при раздражении зеленых чувствительных центров с силой $G-R$ и синих с силой $B-R$, отличается от ощущения, воспринимаемого при раздражении всех трех центров, с силой соответственно R, G и B только тем, что в нем отсутствует выделенный из него белый цвет в количестве, равном R, т. е. он более насыщен.

Этот цвет тем более насыщен, чем больше разности $G-R$ и $B-R$; цветовой же его тон не отличается от цветового тона исходного цвета. Цветовой тон этого цвета тем ближе к зеленому, чем больше отношение $\frac{G-R}{B-R}$ и, следовательно, цветовой тон можно определить величиной

$$\text{Цветовой тон} = \frac{G-R}{B-R}$$

Эта формула определяет цветовые тона, расположенные между зеленым и синим, т. е. сине-зеленые.

Если наименьшим раздражением будет B, то цветовой тон характеризуется величиной $\frac{R-B}{G-B}$. Эта величина определяет цветовые тона, находящиеся между красным и зеленым, т. е. красные, оранжевые и желтые. Наконец, если наименьшим раздражением будет G, то цветовой тон характеризуется величиной $\frac{B-G}{R-G}$. Цветовые тона, определяемые этой величиной, находятся между синими и красными, т. е. в области пурпурных.

В табл. 3 (стр. 42) приведены чувствительности нервных центров к свету разной длины волны. Эта таблица дает возможность определить цветовой тон для света любой длины волны. Так, например, свет с длиной волны 400 mμ вызывает раздражение нервных центров: $R = 0{,}24$, $G = 0{,}0$ и $B = 2{,}10$. Эти величины дают возможность определить цветовой тон света с длиной волны 400 mμ.

Цветовой тон воспринимаемого цвета определится по формуле

$$\frac{B-G}{R-G} = \frac{2{,}10-0{,}0}{0{,}24-0{,}0} = \frac{2{,}10}{0{,}24} = 8{,}75$$

а цветовой тон света с длиной волны 600 mμ — по формуле:

$$\frac{R-B}{G-B} = \frac{7{,}25-0{,}02}{4{,}50-0{,}02} = \frac{7{,}23}{4{,}48} = 1{,}61$$

Таким простым расчетом может быть охарактеризован цветовой тон света любой длины волны.

Насыщенность цветового тона определяется содержанием в нем белого цвета. Выделяя из любого цветового тона возможное количество белого цвета, мы получаем цвет того же цветового тона, но более насыщенный. Следовательно, насыщенность мы можем выражать отношением величины раздражения, которое получается после выделения белого цвета, к количеству белого.

Для приведенного выше примера (длина волны 600 mμ) насыщенность выразится величиной

$$\text{Насыщенность} = \frac{(R-B)+(G-B)}{B} = \frac{(7{,}25-0{,}02)+(4{,}50-0{,}02)}{0{,}02} \approx 590$$

Яркость цветового тона находится в прямой зависимости от амплитуды световой волны, т. е. от величины раздражения всех трех чувствительных центров. Поэтому при сравнении цветов одного цветового тона их яркость можно изобразить суммой:

$$\text{Яркость} = R+G+B$$

Если же приходится сравнивать яркости цветов различного цветового тона, то в выражение, определяющее яркость, нужно ввести коэффициенты, так как одинаковые по величине раздражения нервных центров создают ощущения различной яркости. Так, при одинаковой величине раздражения всех трех нервных центров наиболее ярким воспринимается раздражение красного центра;

яркость раздражения зеленого составляет только 76% от яркости красного, а яркость синего — 0,2%. Вводя эти коэффициенты в величину яркости, получим:

$$\text{Яркость} = R + 0{,}76G + 0{,}002B$$

Приборы для определения цвета называются *колориметрами*. Из большого числа колориметров приводим описание двух наиболее простых — колориметра Максвелла (вертушки Максвелла) и колориметра Государственного оптического института (ГОИ) конструкции Демкиной *.

Основной частью вертушки Максвелла является быстро вращающийся фанерный или картонный диск. Если диск разделить на секторы, последние окрасить в различные цвета и вращать диск со скоростью около 2000 об/мин, то весь диск будет казаться окрашенным в один цвет, цветовой тон которого равен цветовому тону, получаемому при аддитивном смешении цветов всех секторов диска. Это явление основано на способности зрительного аппарата сохранять зрительное ощущение в течение небольших долей секунды после прекращения раздражения. При достаточно большой скорости вращения диска глаз как бы одновременно воспринимает ощущения цветов всех секторов. Если поверхность диска разделена только на две части, окрашенные в дополнительные цвета, то при вращении диска создается ощущение белого или, вернее, нейтрального серого цвета.

Яркость полученного таким образом цвета всегда ниже яркости цвета, полученного при аддитивном сложении этих цветов, так как цвет каждого сектора при быстром вращении диска как бы распределяется по всей его поверхности и таким образом с каждой единицы поверхности отражается меньше света.

Понижение яркости цвета на вертушке при сохранении цветового тона может иметь место, кроме того, при окраске одного из секторов в черный цвет, если только отношение площадей окрашенных секторов остается неизменным. В этом случае количество света, отраженного от единицы поверхности, уменьшается, так как черный цвет никакого света не отражает, а общая площадь, на которую распределяется свет при вращении диска, остается неизменной.

Таким образом, вводя в число окрашенных секторов черный и изменяя его площадь, можно изменять яркость цвета, полученного при вращении вертушки.

Для удобства картонный или фанерный диск надевают непосредственно на вал мотора, делающего 2000 об/мин, а вместо

---

* В последнее время в лабораторную практику внедрен фотоэлектрический колориметр КНО-3, в котором результаты измерения цвета фиксируются непосредственно на стандартном цветовом графике xy [см. Р. Иоффе, Д. Шклover, Светотехника, № 2 (1955)].

раскраски его секторов применяют накладные окрашенные диски из плотной бумаги, которые и закрепляют на основном диске гайкой с шайбой (рис. 16). Бумажные диски имеют в центре отверстие для вала мотора и разрез по радиусу, который позволяет вдвигать один диск в другой и тем самым менять соотношение площадей секторов, окрашенных в различные цвета. По окружности фанерного диска укреплен лимб, разделенный на 100 частей.

Так как площади секторов при одинаковом радиусе пропорциональны длинам их дуг, то по делениям лимба можно сразу определить (в процентах) площадь каждого сектора.

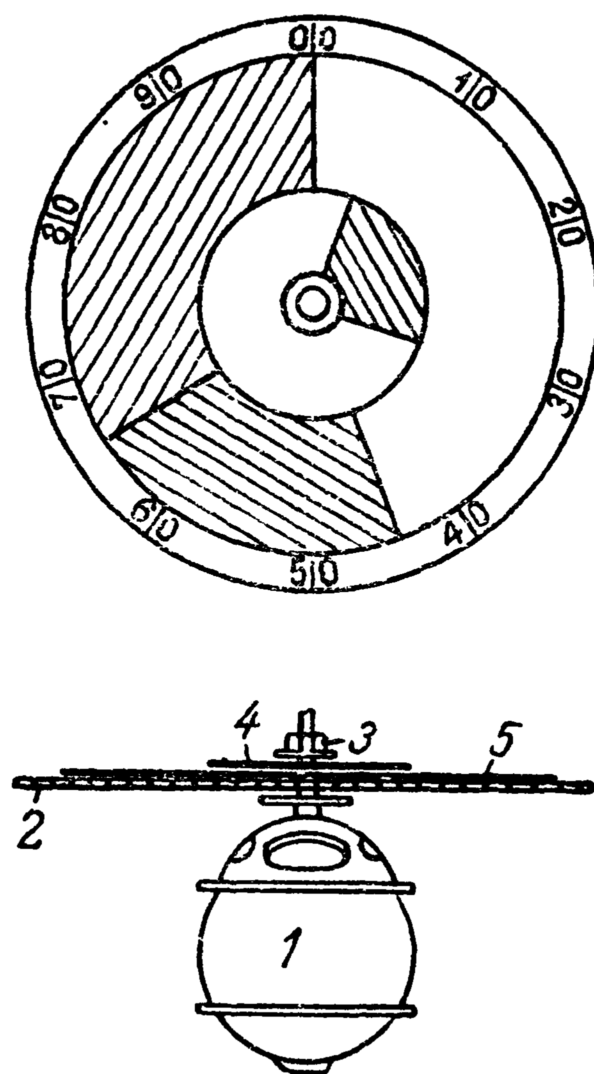


Рис. 16. Вертушка Максвелла:

1 — электромотор; *2* — фанерный диск; *3* — гайка с шайбой; *4* — малые цветные диски; *5* — большие цветные диски.

Выбрав три надлежащих цвета, например красный, зеленый и синий, и закрепив на вертушке одновременно три бумажных диска, окрашенных в эти цвета, можно подобрать такие соотношения площадей их секторов, при которых вращающийся диск вертушки будет казаться белым. Действительно, если взять только красный и зеленый диски, то, меняя площади их секторов, можно получить все цветовые тона между красным и зеленым: оранжевый, желтый и желто-зеленый; взяв зеленый и синий, получим все зеленые; взяв синий и красный, — все пурпуровые.

Изменяя соотношения площадей секторов окрашенных дисков, можно получить цвета всех тонов.

Применяя два дополнительных диска — белый и черный, — можно в пределах любого цветового тона изменять насыщенность и яркость. Так, например, получив при некотором соотношении окрашенных секторов определенный цветовой тон, можно изменять его насыщенность. Для этого нужно уменьшить все три цветных сектора, сохранив соотношение их площадей, а на освободившееся место на площади диска выдвинуть белый сектор. Чем бо́льшую часть площади диска занимает белый сектор, тем менее насыщен цветовой тон.

Если вместо белого диска выдвинуть черный, то можно таким же образом, не изменяя цветового тона, изменить яркость. Чем больше видимая площадь сектора черного диска, тем меньше яркость цвета. Это легко понять, если учесть, что яркость цвета, полученного на вращающемся диске при определенном соотношении площадей цветных дисков, определяется количеством света, отраженного от единицы поверхности. Если пропорционально

уменьшить площади цветных секторов, заполнить освободившееся место черным сектором и привести диск во вращение, то меньшее количество света, отразившееся от меньшей площади цветных секторов, распределится по всей поверхности вращающегося диска, т. е. яркость цвета уменьшится.

Определение цвета на вертушке Максвелла заключается в подборе таких площадей секторов окрашенных дисков, при которых вращающийся диск кажется окрашенным в определяемый цвет. Для удобства определения диск меньшего размера, окрашенный в определяемый цвет, надевают поверх окрашенных дисков. Для определения цвета подбирают такие площади окрашенных секторов, при которых исчезает разница в цвете большого и малого дисков. Определив по лимбу соотношение площадей окрашенных секторов в положении, при котором цвета большого и малого дисков совпадают, вычисляют характеристику определяемого цвета.

Для вычисления характеристики определяемого цвета нужно иметь характеристику окрашенных дисков. Возьмем в качестве примера характеристику окрашенных дисков, приведенную в табл. 4, цифры в которой обозначают величину раздражения нервных центров.

ТАБЛИЦА 4

	Красные центры	Зеленые центры	Синие центры
Красный диск	0,6	0,15	0,2
Зеленый »	0,3	0,5	0,25
Синий »	0,08	0,24	0,4

Предположим, что определяемый нами цвет удалось получить на вертушке при показании лимба: для красного сектора — 10, зеленого — 40 и синего — 25. Это значит, что 10% площади круга занято красным сектором, 40% — зеленым и 25% — синим.

100 — (10 + 40 + 25) = 25% поверхности круга не занято цветными дисками, т. е. занято черным или белым диском.

Красный диск вызывает раздражение красных чувствительных центров, равное 0,6, но так как красный цвет занимает 10% площади диска, то вызванное им раздражение красных центров при вращении диска равно $0{,}6 \cdot 0{,}1 = 0{,}06$. Рассуждая аналогичным образом, найдем, что зеленый сектор вызывает раздражение красного центра, равное $0{,}3 \cdot 0{,}4 = 0{,}12$, и синий — $0{,}08 \cdot 0{,}25 = 0{,}02$. Общее раздражение красных центров тремя секторами составляет:

$$0{,}06 + 0{,}12 + 0{,}02 = 0{,}20$$

Аналогичным образом можно вычислить, что раздражение зеленых центров равно $0{,}15 \cdot 0{,}1 + 0{,}5 \cdot 0{,}4 + 0{,}24 \cdot 0{,}25 = 0{,}275$ и синих — $0{,}2 \cdot 0{,}1 + 0{,}25 \cdot 0{,}4 + 0{,}4 \cdot 0{,}25 = 0{,}22$.

Следовательно, раздражение нервных центров равно: $R = 0{,}2$; $G = 0{,}275$ и $B = 0{,}22$.

Вследствие одновременного раздражения всех трех нервных центров из воспринимаемого цвета можно выделить белый, вызы-

вающий раздражение, равное 0,20. Кроме того, зеленые центры будут испытывать раздражение, равное 0,275 — 0,20 = 0,075, и синие — 0,22 — 0,20 = 0,02.

Следовательно, цветовой тон определяемого цвета лежит между зеленым и синим и выражается величиной

$$\frac{G-R}{B-R}=\frac{0{,}275-0{,}20}{0{,}22-0{,}20}=\frac{0{,}075}{0{,}02}=3{,}75$$

насыщенность его равна

$$\frac{(G-R)+(B-R)}{R}=\frac{0{,}075+0{,}02}{0{,}20}=0{,}475$$

и, наконец:

$$\text{Яркость}=R+0{,}75G+0{,}002B=0{,}20+0{,}75\cdot 0{,}275+0{,}002\cdot 0{,}22=0{,}407$$

Такая числовая характеристика цвета дает возможность не только представить себе его, но и воспроизвести, если имеется вертушка с цветными дисками, окрашенными в любые цвета.

Для воспроизведения цвета на вертушке Максвелла, снабженной цветными дисками любого цвета, необходимо знать не только характеристику воспроизводимого цвета по цветовому тону, но и характеристику цветных дисков, т. е. величину раздражения нервных центров каждым из цветных дисков вертушки.

Предположим, что цветные диски вертушки окрашены в желтый, зеленый и фиолетовый цвета и что раздражение нервных центров цветными дисками равно величинам, приведенным в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

	Красные центры	Зеленые центры	Синие центры
Желтый диск	0,5	0,5	0,2
Зеленый »	0,3	0,5	0,3
Фиолетовый диск	0,2	0,1	0,3

Чтобы воспроизвести цвет, для которого $R = 0{,}2$; $G = 0{,}275$ и $B = 0{,}22$, нужно найти соответствующие площади желтого, зеленого и фиолетового секторов. Обозначим их соответственно через x, y, z. При вращении вертушки с такими секторами раздражение красных центров будет слагаться из отдельных раздражений, производимых желтым, зеленым и фиолетовым дисками. Это раздражение выражается величиной $0{,}5x + 0{,}3y + 0{,}2z$ и должно быть равно 0,2, так как для воспроизводимого цвета $R = 0{,}2$. Следовательно, должно быть справедливо равенство $0{,}5x + 0{,}3y + 0{,}2z = 0{,}2$.

Для раздражения зеленых и синих центров в результате таких же рассуждений получаются равенства:

$$0{,}5x+0{,}5y+0{,}1z=0{,}275$$
$$0{,}2x+0{,}3y+0{,}3z=0{,}22$$

Решая систему трех уравнений

$$\begin{cases} 0{,}5x+0{,}3y+0{,}2z=0{,}2 \\ 0{,}5x+0{,}5y+0{,}1z=0{,}275 \\ 0{,}2x+0{,}3y+0{,}3z=0{,}22 \end{cases}$$

находим:

$$x = 0{,}014;\quad y = 0{,}49;\quad z = 0{,}23$$

Это значит, что длина дуг желтого, зеленого и фиолетового секторов составит соответственно 1,4; 49 и 23% от окружности наружного диска.

Пользуясь лимбом, можно легко установить окрашенные круги в нужном положении. Три цветных сектора займут только $1{,}4 + 49 + 23 = 73{,}4\%$ площади диска. Остальная часть площади диска, составляющая $100 - 73{,}4 = 26{,}6\%$, должна быть покрыта черным или белым сектором.

Чрезвычайная простота определений и возможность изготовить вертушку самыми примитивными средствами делают ее очень удобным прибором для определения цвета в тех случаях, когда не требуется особой точности.

Колориметр системы ГОИ конструкции Демкиной имеет более сложное устройство, но дает возможность производить более точные определения цвета (рис. 17).

Измерение цвета на колориметре ГОИ производится сравнением определяемого цвета с цветом, характеристика которого известна.

Для измерения цвета образец *1* (рис. 17, *а*), окрашенный в определяемый цвет, помещают в отверстие коробки *2* и прижимают специальными пружинами, укрепленными на наружной стенке коробки. Образец освещается светом от источника *3*, предварительно профильтрованным через жидкий светофильтр определенного состава, помещенный в кювете *4*, изготовленной из оптического стекла. Назначение светофильтра — получение стандартного света.

Источник света *3*, кювета *4* и коробка *2* смонтированы на одном рельсе. Луч света от источника *3*, отразившись от окрашенного в определяемый цвет образца, попадает в кубик *5*, состоящий из двух склеенных трехгранных призм, имеющих углы по 45°. Призмы склеены канадским бальзамом, показатель преломления которого равен показателю преломления стекла призмы. Центральная часть плоскости склейки не заполнена канадским бальзамом. Свет, отразившийся от образца *1*, падает под прямым углом на кубик *5* и поэтому проходит в него не преломляясь. Достигнув плоскости склейки, свет проходит через канадский бальзам не преломляясь и наблюдается через окуляр *12* в виде полукруга.

Свет определенного состава, необходимый для сравнения, получается от источника света *6*, помещенного в закрытый осветитель. Пробка *7* осветителя покрыта окисью магния, которая обладает наиболее чистым из известных белым цветом. Луч света от источника *6*, отразившись от поверхности пробки *7*, выходит из отверстия *8* и, пройдя через отверстия диска *9* и линзу *10*, падает под прямым углом на кубик *5*. Встречая на плоскости склейки призм канадский бальзам, свет проходит дальше не преломляясь

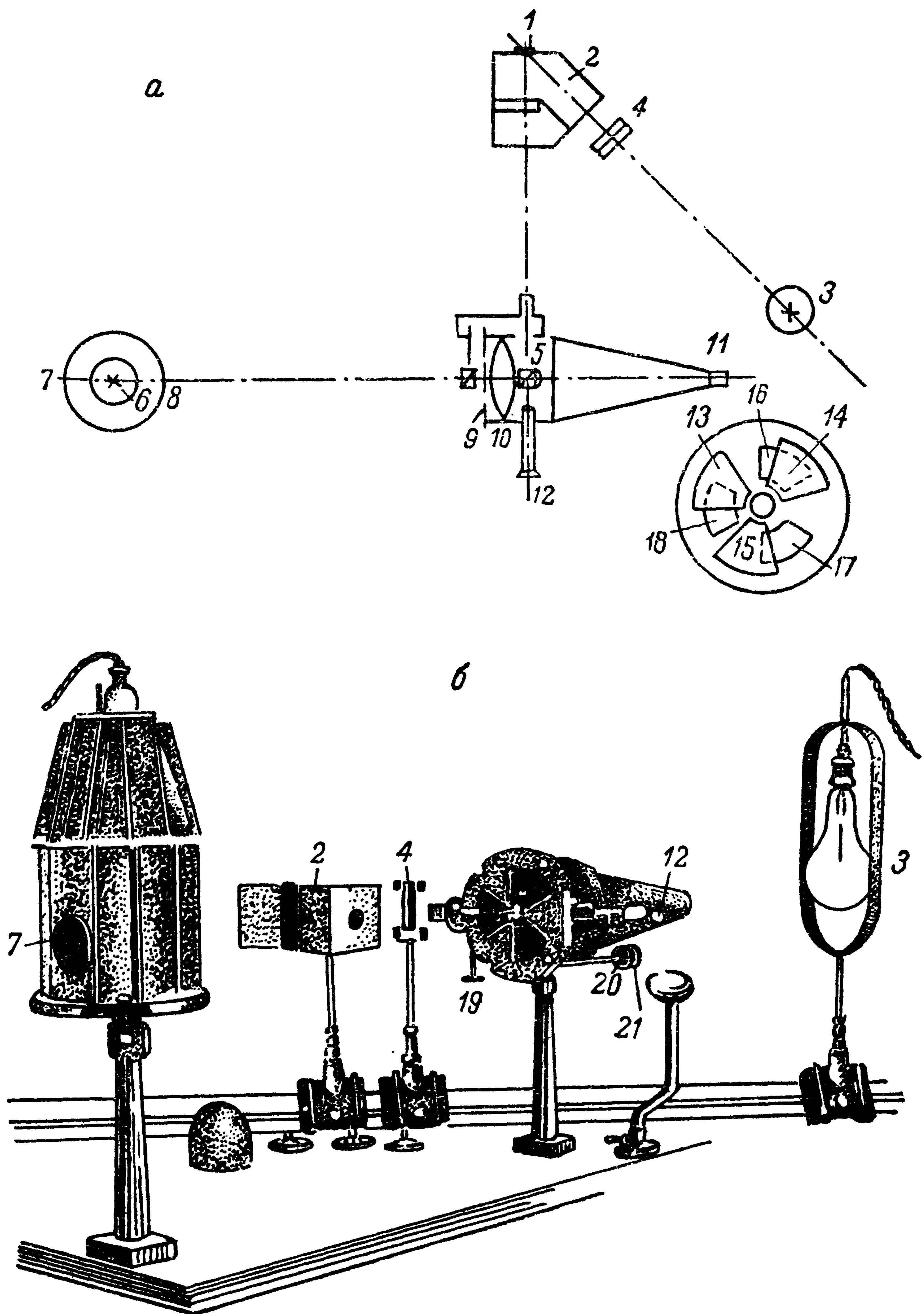


Рис. 17. Колориметр ГОИ:

а — схема; *б* — общий вид.

1 — образец; *2* — коробка; *3* — источник света; *4* — кювета с жидким светофильтром; *5* — кубик; *6* — источник света; *7* — пробка осветителя; *8* — отверстие осветителя; *9* — диск со светофильтрами; *10* — линза; *11* — поверхность, покрытая окисью магния; *12* — окуляр; *13, 14, 15* — красный, синий и зеленый светофильтры; *16, 17, 18* — секториальные отверстия; *19, 20, 21* — ручки светофильтров.

и доходит до поверхности *11*, также покрытой окисью магния. Луч света, отразившийся от поверхности *11*, возвращается к кубику *5* и, достигнув плоскости склейки, попадает на участок, не заполненный канадским бальзамом, вследствие чего он претерпевает полное внутреннее отражение, попадает в окуляр *12* и наблюдается в поле зрения в виде второго полукруга.

Луч света от источника *6* может быть при помощи приспособлений, находящихся на диске *9*, окрашен в любой цвет, состав которого известен. Это приспособление состоит из трех светофильтров

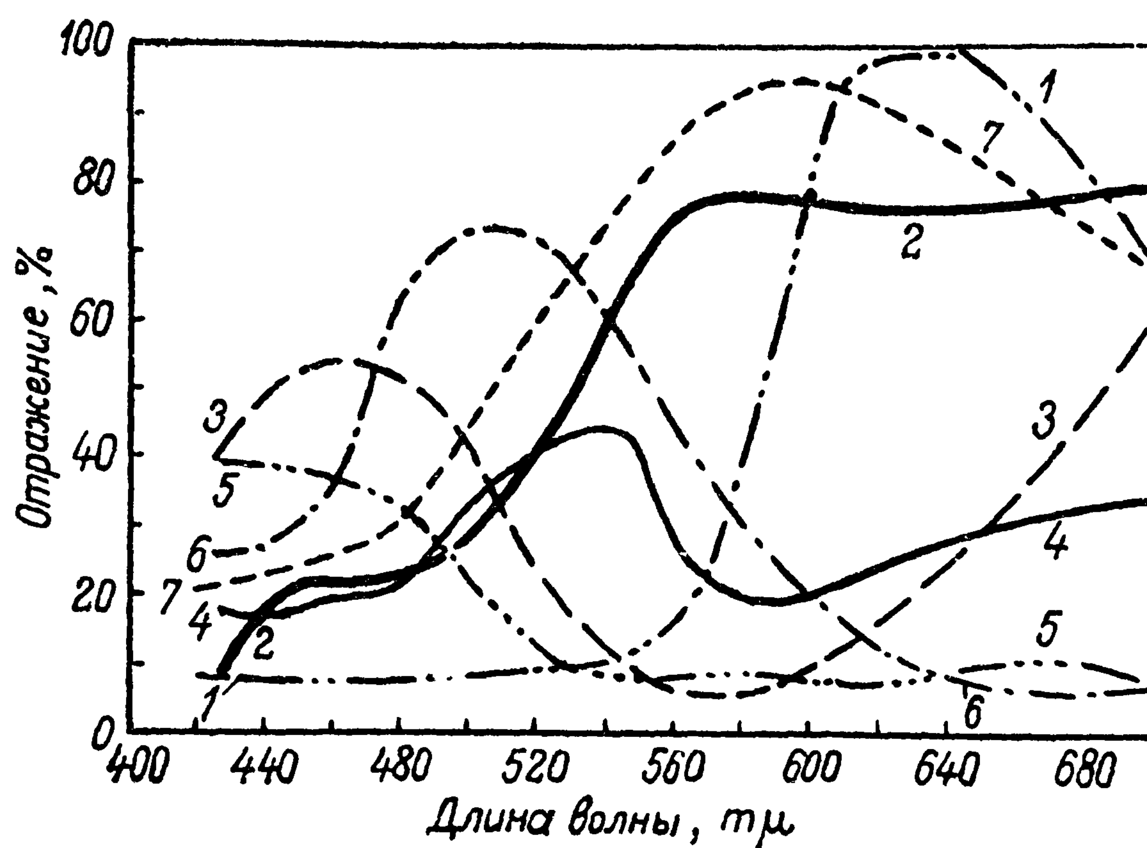


Рис. 18. Спектрофотометрические кривые:

1 — киноварь; *2* — охра; *3* — синий кобальт; *4* — окись хрома; *5* — ультрамарин; *6* — изумрудная зелень (зелень Гинье); *7* — кадмиевая желтая.

13, 14, 15, закрывающих три секторальных отверстия *16, 17, 18*. Один из фильтров пропускает красный свет определенной характеристики, другой — зеленый и третий — синий.

Экраны-светофильтры *13, 14, 15* при помощи ручек *19, 20, 21* (рис. 17, *б*) могут закрывать секторы *16, 17, 18*. Меняя площади закрытой части секторов, можно получить в окуляре *12* свет от источника *6* окрашенным в цвет, точно совпадающий с определяемым. Отмечая по специальным шкалам, находящимся около секторов, степень закрытия всех трех секторов, можно охарактеризовать таким образом и определяемый цвет. Подробное описание этого и других колориметров можно найти в специальной литературе [15].

Для наиболее точной и объективной характеристики цвета пигментов применяют спектрофотометры. Характеристика цвета спектрофотометром производится посредством сравнения двух отраженных спектров. Один из сравниваемых спектров получается в результате отражения белого света от пластинки, покрытой окисью магния, а второй — в результате отражения того же света

от пигмента, цвет которого определяют. В этом втором спектре отсутствуют цвета, поглощенные пигментом.

Оба отраженных спектра составляют две половины одного поля, наблюдаемого в окуляр. При помощи специальных приспособлений сравнивают яркость соответствующих участков обоих спектров; яркость всех участков спектра, отраженного от исследуемого пигмента, выражают в процентах яркости соответствующих участков спектра, отраженного от пластинки, покрытой окисью магния.

Полученные данные выражают в виде кривых в системе координат, в которой по оси абсцисс отложены длины волн (λ), а по оси ординат — яркость (отражение). Для каждого пигмента получается характерная кривая. На рис. 18 в качестве примера приведены спектрофотометрические кривые для некоторых пигментов. Из этих кривых видно, что различные пигменты отражают, как и следовало ожидать, лучи разной длины волны в различной степени.

Высота поднятия кривых характеризует яркость цвета исследуемого пигмента: чем выше поднимается кривая, тем ярче цвет пигмента.

Подробное описание спектрофотометров и инструкции по их применению приведены в специальных руководствах.

Графическое изображение цвета

Цветовой тон может быть выражен, как было указано на стр. 40, величиной раздражения красных, зеленых и синих нервных центров.

Ньютон предложил для графического изображения цветов пользоваться равносторонним треугольником, в вершинах которого находятся красный, зеленый и синий цвета (рис. 19). Положение всякого цвета на площади такого треугольника определяется одной точкой, которая может быть найдена, если известны величины раздражения красных, зеленых и синих нервных центров.

Положение цвета на площади треугольника находят, пользуясь аналогией с нахождением центра тяжести трех грузов, подвешенных в вершинах треугольника.

При определении местоположения цвета на площади треугольника вместо грузов в расчет принимают раздражения красных, зеленых и синих нервных центров. Предположим, что эти раздражения для какого-нибудь цвета равны: $R = 0{,}5$, $G = 0{,}3$ и $B = 0{,}2$. Применяя правило для нахождения центра тяжести, можно по величине раздражений нервных центров найти на площади треугольника положение цвета, вызывающего эти раздражения.

Цвет, вызывающий раздражение $R = 0{,}5$ и $G = 0{,}3$, расположен, очевидно, на прямой, соединяющей вершины треугольника, в которых расположены красный и зеленый цвета, т. е. на красно-зеленой стороне треугольника. Точка, в которой находится этот

цвет, отстоит от красной и зеленой вершин на расстоянии, обратно пропорциональном раздражениям красных и зеленых центров, т. е. в точке *M*; величина этого раздражения равна 0,5 + 0,3 = 0,8. Точно так же найдем точку, в которой получается раздражение, равнодействующее найденному, и *B* = 0,2. Эта точка лежит на прямой, соединяющей точку *M* с синей вершиной треугольника, на расстоянии, обратно пропорциональном величине раздражений, т. е. в точке *N*. Величина раздражения, соответствующего этой точке: 0,8 + 0,2 = 1,0.

Таким образом точка, определяющая цвет с характеристикой *R* = 0,5, *G* = 0,3 и *B* = 0,2, поместится на площади треугольника

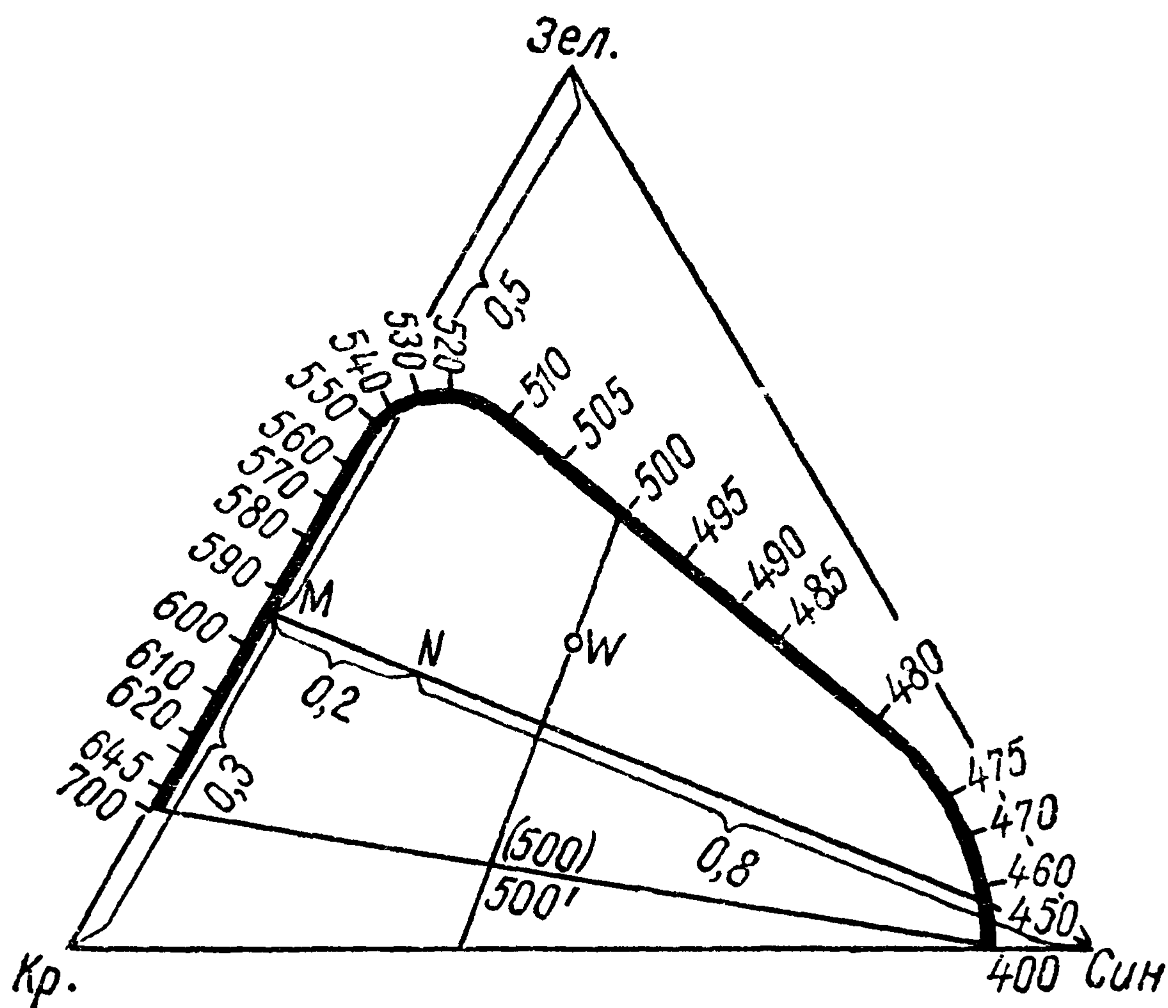


Рис. 19. Треугольник Ньютона.

в точке *N*. В этой точке расположится только один этот цвет. При малейшем изменении хотя бы одного раздражения точка, определяющая положение цвета на площади треугольника, переместится. И наоборот, если известно положение точки на площади треугольника, то можно найти величины трех раздражений, которые определяют положение этой точки на площади.

Так, например, зная положение точки *N*, проводим через нее и синюю вершину треугольника прямую. Определив по чертежу, что расстояние *MN* в четыре раза меньше, чем расстояние от *N* до синей вершины, и разложив раздражение, равное 1, на величины, обратно пропорциональные этим расстояниям, мы найдем, что раздражение, соответствующее точке *N*, можно разложить на два раздражения, из которых одно, равное 0,2, приложено в синей вершине треугольника, а другое, равное 0,8 — в точке *M*. Разложив таким же образом это раздражение (в точке *M*), найдем *R* = 0,5 и

$G = 0{,}3$. Следовательно, положение точки N соответствует цвету с характеристикой: $R = 0{,}5$; $G = 0{,}3$ и $B = 0{,}2$.

Если все три раздражения, определяющие цвет, увеличить или уменьшить в одно и то же число раз, то, как легко убедиться, положение точки на плоскости треугольника не изменится, а так как одинаковое изменение всех трех раздражений вызывает только изменение яркости цвета, то очевидно, что цвета одного цветового тона и одинаковой насыщенности, различающиеся между собой только по яркости, поместятся в одной точке. Следовательно, каждому из цветов, между которыми существует качественное различие (по цветовому тону и насыщенности), соответствует своя точка на площади треугольника; цвета же, которые различаются только количественно (по яркости), помещаются в одной точке; поэтому определить яркость цвета по положению цветовой точки в треугольнике нельзя.

В табл. 3 (стр. 42) приведены раздражения нервных центров, производимые светом различных длин волн. Пользуясь этими величинами, можно найти на площади треугольника ряд точек, из которых каждая соответствует одному из спектральных цветов. Обозначив эти точки цифрами, указывающими длину соответствующей световой волны, и соединив точки, мы получаем кривую, на которой расположены все спектральные цвета. На прямой, соединяющей концы этой кривой, расположены пурпурные цвета, которые в спектре отсутствуют и которые получаются смешением фиолетового и красного цветов.

Так как пурпурных цветов в спектре нет, то для их обозначения применяют цифры, находящиеся в месте пересечения прямой, проходящей через соответствующий пурпурный цвет и центр треугольника, с кривой. Цифры, обозначающие пурпурные цвета, для отличия от спектральных цветов либо ставят в скобки, либо помечают значком; так, спектральный цвет обозначают 500 mμ, а пурпурный — либо (500 mμ), либо 500′mμ.

Так как все цвета получаются смешением спектральных, то точки, соответствующие всем известным цветам, располагаются внутри этой замкнутой кривой. Точка, соответствующая белому цвету, очевидно находится в таком месте, которое характеризует одинаковое раздражение красных, зеленых и синих нервных центров. Точкой, равноудаленной от трех вершин равностороннего треугольника, является его центр, или точка пересечения всех трех биссектрис. Эта точка обозначается буквой W.

На прямой, проведенной из точки белого цвета к какой-нибудь точке на кривой, располагаются цвета одного цветового тона. Этот цветовой тон характеризуется длиной волны, которой соответствует точка пересечения этой прямой с кривой. На такой прямой, характеризующей определенный цветовой тон, располагаются цвета от белого до наиболее насыщенного спектрального. Точки на этой прямой характеризуют смеси насыщенного спектрального цвета

с белым, т. е. цвета определенного тона, но разной насыщенности. Чем ближе точка находится к точке белого цвета, тем меньше насыщенность цвета.

В точке белого цвета насыщенность всех цветовых тонов равна нулю; на наружной же кривой находятся точки, соответствующие наиболее насыщенным цветам. Таким образом, расстояние от

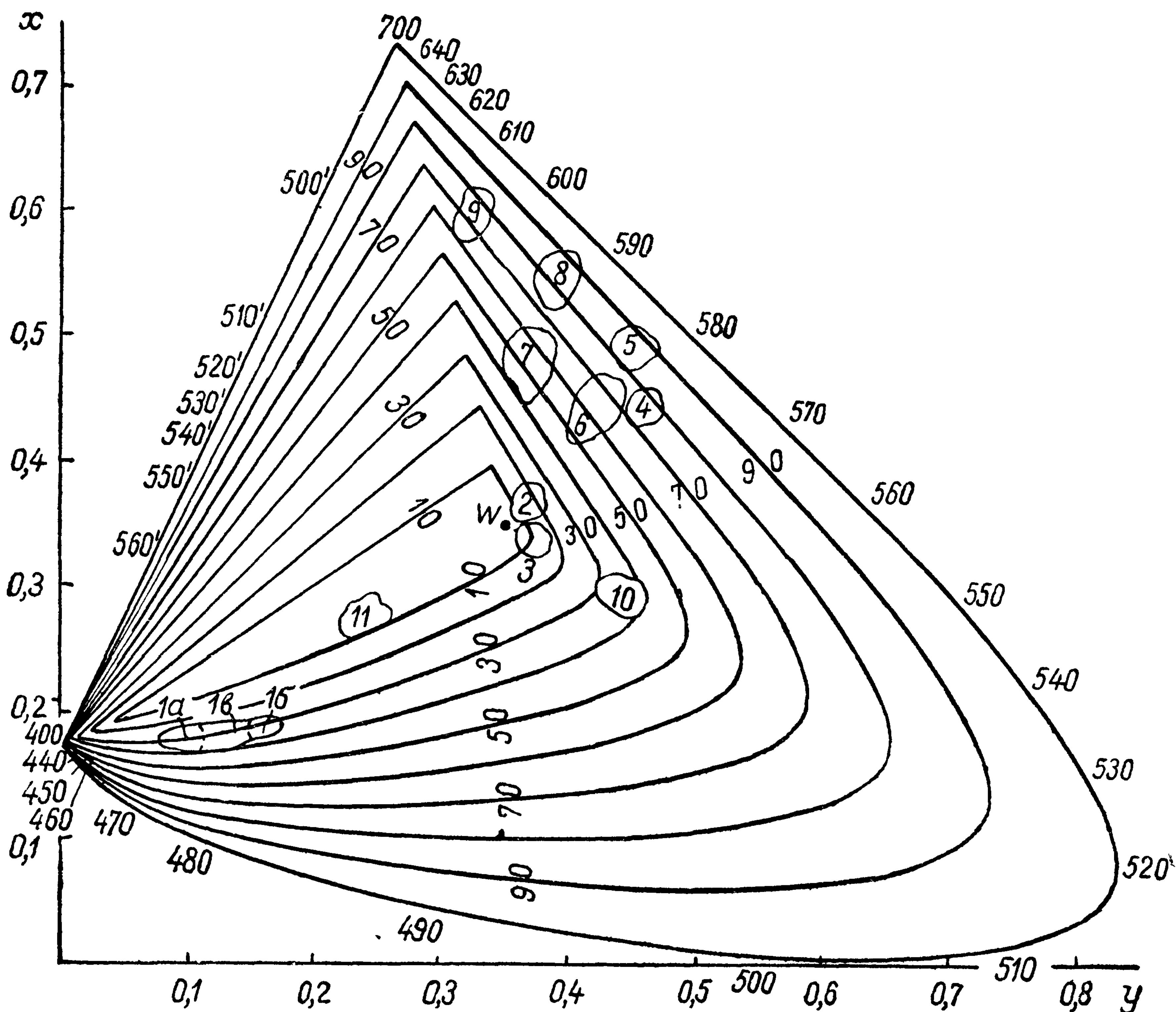


Рис. 20. Цветовой график в системе координат:

а — ультрамарин высшего сорта; *1б* — ультрамарин низшего сорта; *1в* — ультрамарин среднего сорта; *2* — титановые и литопонные белила; *3* — цинковые белила; *4* — крон лимонный; *5* — крон желтый; *6* — охра; *7* — умбра жженая; *8* — крон оранжевый; *9* — литоль шарлах; *10* — окись хрома; *11* — марганцовая фиолетовая.

точки белого цвета до точки определяемого цвета характеризует насыщенность последнего.

Если провести прямую через точку белого цвета в обе стороны до пересечения с кривой, то точки пересечения соответствуют цветам, являющимся дополнительными. Действительно, цвет, получаемый смешением двух цветов, находится на прямой, соединяющей эти цвета. При смешении же дополнительных цветов получается белый цвет, следовательно, прямая, соединяющая два дополнительных цвета, должна проходить через точку белого цвета.

Все цвета, которые нам известны, находятся на участке треугольника, ограниченном кривой, так как цветов, более насыщенных, чем спектральные, не существует. Поэтому на практике для графических изображений и расчетов пользуются не треугольником Ньютона, а только его частью, ограниченной кривой, на которой нанесены цифры, соответствующие длинам волн (рис. 20).

Внутри этой кривой наносится ряд подобных кривых, которые служат для определения менее насыщенных цветов. Цифры на этих кривых характеризуют насыщенность цвета в процентах. Каждая прямая, идущая из точки белого цвета к любой точке спектрального насыщенного, находящегося на наружной кривой, определяет различные степени насыщенности одного цветового тона. Весь график располагают вместо треугольника в системе координат, где по оси X отложены раздражения красных нервных центров, т. е. R, а по оси Y — зеленых, т. е. G.

Раздражение синих центров определяется как дополнение до 1, т. е. из равенства $Z = 1 - (X + Y)$. Точка белого цвета в таком графике должна быть расположена на координатах $X = 0{,}333$; $Y = 0{,}333$ и, следовательно, $Z = 0{,}333$.

На рис. 20 точка белого цвета находится на пересечении координат $X = 0{,}35$; $Y = 0{,}35$ и, следовательно, $Z = 1 - (0{,}35 + 0{,}35) = 0{,}3$, так как на практике приходится пользоваться не идеальным белым цветом, а цветом, которому соответствует точка с координатами: $X = 0{,}35$; $Y = 0{,}35$ и $Z = 0{,}3$.

На рис. 20 очерчены области, в которых располагаются цвета некоторых пигментов.

Цвет пигментов

Окраска химических соединений, и в частности пигментов, является следствием избирательного поглощения ими составных частей белого цвета. В результате избирательного поглощения пигмент кажется окрашенным в цвет, дополнительный поглощенному.

Избирательное поглощение, а следовательно и цвет химических соединений (пигментов), с точки зрения современного учения о строении вещества, объясняется структурой кристаллической решетки.

В настоящее время в результате работ Бора атом представляется состоящим из электромагнитного ядра и электронов, которые вращаются вокруг ядра по определенным орбитам. Электромагнитное ядро заряжено положительно; его заряд составляет от 1 до 92 элементарных единиц*. Число элементарных зарядов электромагнитного ядра равно номеру, определяющему положение элемента в таблице Менделеева. Число электронов, вращающихся

* Элементарная единица равна $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ ед. CGSE.

вокруг ядра, равно числу зарядов ядра. В таком виде атом представляет собой нейтральную, уравновешенную электромагнитную систему.

Если из наружной электронной орбиты атома каким-нибудь способом удалить один или несколько электронов, то атом зарядится положительно, так как соответствующее число положительных зарядов не будет нейтрализовано электронами. Следовательно, в результате удаления электронов нейтральный атом превращается в положительно заряженный катион. При введении в электронные орбиты излишних электронов получается отрицательно заряженный анион. Анион и катион взаимно притягиваются. При достаточном их сближении катион может перетянуть в свои орбиты излишние электроны аниона. В этом случае, если только заряды аниона и катиона по величине равны, получается электромагнитно-нейтральная молекула.

Так как орбиты электронов лежат не в одной плоскости, то ион можно рассматривать как шар, в центре которого находится электромагнитное ядро. Радиус такого шара — *ионный радиус* — равен радиусу орбиты, по которой движутся наиболее удаленные от ядра электроны. Величина ионных радиусов для разных веществ различна. Для катионов величина ионного радиуса R колеблется от 0,16 Å (для углерода) до 1,65 Å (для цезия), для большинства же катионов ионный радиус равен приблизительно 1 Å. Ионные радиусы анионов больше: от 1,32 Å (для кислорода) до 2,20 Å (для иода) [16, 17].

В зависимости от величины ионных радиусов веществ, принимающих участие в образовании кристаллической решетки, могут встретиться два случая.

В одном случае кристаллическая решетка образуется катионом с большим ионным радиусом (например, Cs — 1,65 Å) и анионом с маленьким (например, O — 1,32 Å); при этом ионные радиусы аниона и катиона оказываются приблизительно одинаковыми, и ионы, образуя кристаллическую решетку, сближаются на расстояние, определяемое только их зарядом и величиной ионных радиусов. Анионы и катионы с приблизительно одинаковыми ионными радиусами при расположении в пространстве образуют симметричную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся ионы. Расстояние между узлами такой кристаллической решетки равно сумме ионных радиусов аниона и катиона.

При прохождении света через симметрично построенную кристаллическую решетку электромагнитные световые колебания не изменяются. Таким образом, если белым светом осветить вещество с симметричной кристаллической решеткой, то оно будет казаться белым, так как все колебания, из которых состоит белый свет, пройдут через такую кристаллическую решетку неизменными; при

освещении красным светом такое вещество будет казаться красным.

В кристаллических решетках, построенных из ионов с различными по величине ионными радиусами, оптические явления протекают иначе. Когда небольшой катион соприкасается вследствие взаимного притяжения с значительно бо́льшим анионом, то электроны аниона, вращающиеся по наружной орбите, оказываются ближе к положительному ядру катиона, чем к собственному. Вследствие этого наружные орбиты аниона втягиваются в сферу катиона, но они не могут дойти до положительно заряженного ядра катиона, так как на них одновременно действуют (отталкивают) электроны катиона. В результате действия этих сил орбиты аниона оказываются только частично втянутыми в сферу катиона.

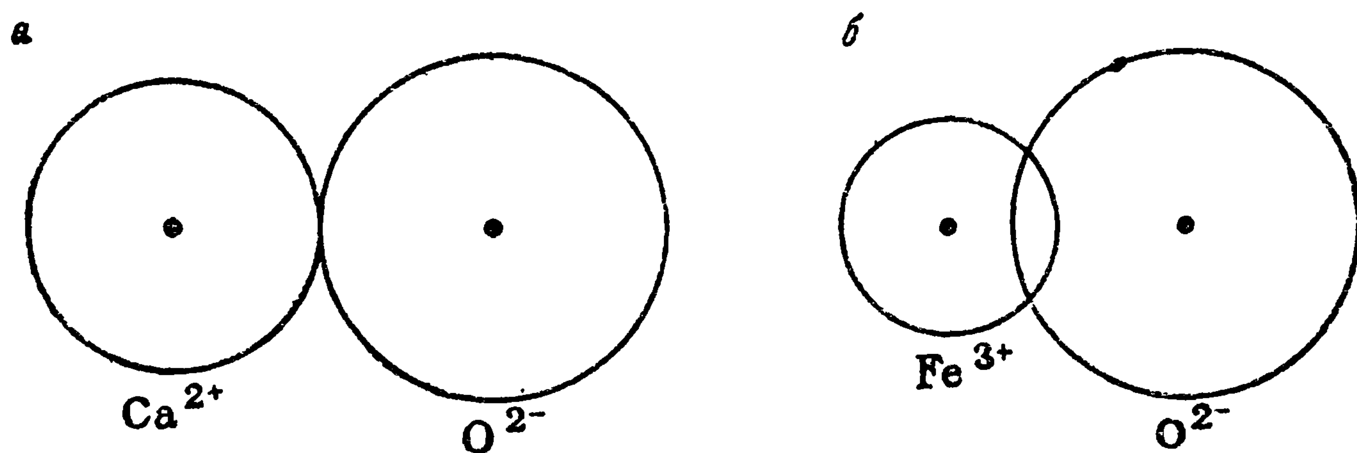


Рис. 21. Схема сочетания ионов с приблизительно одинаковыми и разными радиусами:

а — известь CaO — белая; *б* — окись железа Fe_2O_3 — красная, бурая.

На рис. 21 схематически показано сочетание ионов Ca^{2+} и O^{2-} в извести и Fe^{3+} и O^{2-} в окиси железа. В первом случае ионные радиусы почти равны (1,06 и 1,32 Å), вследствие чего ионы только соприкасаются и расстояние между их ядрами равно сумме ионных радиусов; во втором случае разница размеров ионных радиусов велика (0,67 и 1,32 Å), и поэтому ион кислорода втянут в сферу иона железа. В результате внедрения сферы аниона в катион сам анион оказывается как бы смещенным, а молекула, состоящая из таких ионов, и кристаллическая решетка вещества становятся асимметричными, *поляризованными*. Степень асимметрии кристаллической решетки зависит от величины отношения $R_к : R_а$, где $R_к$ — ионный радиус катиона, а $R_а$ — ионный радиус аниона. Чем больше разница в величине ионных радиусов, тем отношение $R_к : R_а$ меньше, а степень асимметрии больше.

При освещении асимметричной кристаллической решетки белым светом не все колебания, из которых состоит белый свет, проходят сквозь решетку. Те колебания, которые не могут пройти, затухают, и энергия этих колебаний превращается в другой вид энергии — тепловую энергию решетки или какую-нибудь другую; вещество же кажется окрашенным в цвет, дополнительный затухшим колебаниям.

В первую очередь в асимметричной решетке затухают наиболее коротковолновые колебания, т. е. соответствующие фиолетовому цвету; в этом случае вещество кажется окрашенным в цвет, дополнительный фиолетовому, — зеленовато-желтый. С увеличением асимметрии кристаллической решетки затухают колебания с последовательно увеличивающейся длиной волны, и вещество окрашивается в соответствующие дополнительные цвета: желтый, оранжевый, красный, фиолетовый, синий, голубой, голубовато-зеленый и зеленый. Изменение цвета в направлении: белый, зеленовато-желтый, оранжевый, красный, фиолетовый, синий, голубой, голубовато-зеленый, зеленый и черный — называется *понижением*, или *углублением*, *цвета*. Изменение цвета в обратном направлении называется *повышением цвета*. Следовательно, при повышении асимметрии кристаллической решетки окраска вещества углубляется. У нескольких соединений, состоящих из одинаковых катионов и разных анионов одного вертикального ряда периодической системы элементов, окраска должна понижаться с повышением атомного веса аниона, так как повышение атомного веса аниона связано с увеличением его ионного радиуса, а следовательно, и с увеличением асимметрии решетки. Действительно, если сравнить галоидные соединения серебра, то цвет их понижается от AgCl к AgJ, переходя от белого через бледно-желтый к чисто-желтому.

В табл. 6 показано изменение цвета соединений серебра, свинца и фосфора в зависимости от увеличения атомного веса аниона.

ТАБЛИЦА 6

Катион и его ионный радиус $R_к$, Å	Анион, его атомный вес и ионный радиус $R_а$, Å	Соединение	Степень асимметрии $\rho = \frac{R_к}{R_а}$	Цвет
Ag, 1,13	Cl (35,46), 1,81	AgCl	1,13 : 1,81 = 0,63	Белый
	Br (79,92), 1,96	AgBr	1,13 : 1,96 = 0,58	Бледно-желтый
	J (126,91), 2,20	AgJ	1,13 : 2,20 = 0,51	Желтый
Pb, 1,32	Cl (35,46), 1,81	$PbCl_2$	1,32 : 1,81 = 0,73	Белый
	Br (79,92), 1,96	$PbBr_2$	1,32 : 1,96 = 0,67	Белый
	J (126,91), 2,20	PbJ_2	1,32 : 2,20 = 0,60	Желтый
P, 0,4	O (16,00), 1,32	P_2O_5	0,4 : 1,32 = 0,67	Белый
	S (32,07), 1,74	P_2S_5	0,4 : 1,74 = 0,23	Желтый
	Se (78,96), 1,91	P_2Se_5	0,4 : 1,91 = 0,20	Красный

Такое же изменение цвета наблюдается у ряда соединений, имеющих одинаковый анион и разные катионы одного вертикаль-

ного ряда периодической системы элементов. В этом случае изменение асимметрии кристаллической решетки, а следовательно, и цвета связано с понижением связи наружных электронов у элементов с бо́льшим атомным весом. Действительно, если взять ряд сернистых соединений Zn, Cd и Hg, то цвет этих соединений понижается с увеличением атомного веса катионов: ZnS — вещество белого цвета, CdS — желтого, а HgS — красного или черного. Такая же зависимость существует у сернистых соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута: P_2S_5 — белого цвета, As_2S_5 — желтого, Sb_2S_5 — красного и Bi_2S_5 — черно-бурого.

Повышение степени окисления повышает также и степень асимметрии кристаллической решетки и поэтому ведет к углублению окраски соединения. Так, в ряде окислов свинца окраска углубляется от PbO к PbO_2. Действительно, PbO — соединение желтого цвета, Pb_3O_4 — красного, а PbO_2 — бурого, почти черного.

Наибольшее значение для лакокрасочной промышленности имеют поливалентные элементы, т. е. элементы с переменной валентностью. У таких элементов ионные радиусы могут изменяться, и соответственно изменяются и асимметрия кристаллической решетки и цвет соединения (пигмента), в которое этот элемент входит. Такие поливалентные элементы, действительно, входят в состав важнейших пигментов; к ним относятся Cr, Fe, Co, Mn, Pb и др. Поливалентные атомы и группы атомов, присутствием которых обусловливается окраска пигментов, называют *хромофорами*.

Цвет химических соединений (пигментов) определяется, однако, не только степенью асимметрии кристаллической решетки; в некоторых пределах он может колебаться в зависимости от физических свойств пигмента и, в частности, от его дисперсности, которая определяет условия отражения света.

Цвет пигмента, как и вообще всякий цвет, может быть охарактеризован координатами в цветовом графике. Однако так как на практике цвета отдельных партий пигмента могут несколько отличаться, то точки, определяющие их положение в цветовом графике, не совпадают, а располагаются в пределах некоторой области. Чем стабильнее производство, чем меньше одна партия пигмента отличается от другой, тем меньше эта область. Некоторое влияние на цвет пигментов оказывает, как было указано выше, степень их дисперсности.

Изучение влияния дисперсионного состава пигментов на их технические свойства показало, что если пигмент, содержащий обычно частицы различных размеров, разложить на фракции, состоящие из частиц близких размеров, то свойства этих фракций и, в частности, цвет будут различны.

Характеристика цветов отдельных фракций, выделенных из ультрамарина, окиси хрома и железного сурика, приведена в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Диаметр частиц, μ	Ультрамарин				Окись хрома				Сурик железный			
	X (R)	Y (G)	Z (B)	r, %	X (R)	Y (G)	Z (B)	r, %	X (R)	Y (G)	Z (B)	r, %
80—60	0,184	0,139	0,676	3,03	—	—	—	—	—	—	—	—
60—40	0,199	0,130	0,670	2,85	—	—	—	—	—	—	—	—
40—20	0,179	0,099	0,722	2,52	0,350	0,395	0,255	7,0	—	—	—	—
20—10	0,168	0,099	0,732	2,58	0,353	0,418	0,229	8,0	0,344	0,375	0,280	5,5
10—5	0,162	0,106	0,739	3,09	—	—	—	—	0,402	0,344	0,254	7,0
5—2	0,169	0,109	0,725	3,78	0,357	0,442	0,201	12,0	0,467	0,347	0,186	10,0
2—1	0,173	0,122	0,705	5,50	0,358	0,463	0,178	15,0	0,496	0,366	0,137	13,0
< 1	—	—	—	—	0,365	0,455	0,180	23,0	0,522	0,358	0,128	12,0

Из приведенных в табл. 7 данных видно, что при уменьшении размеров частиц пигмента усиливается его основной тон. Так, количество синего в ультрамарине растет с 0,676 до 0,739, после чего несколько уменьшается; количество зеленого в окиси хрома растет с 0,395 до 0,463, а количество красного в сурике повышается с 0,344 до 0,522. Это усиление основного тона идет за счет ослабления двух других составляющих.

Яркость цвета *r* во всех случаях с уменьшением размера частиц растет. В табл. 7 яркость выражена в процентах от яркости MgO. И наконец насыщенность с уменьшением размера частиц также повышается. Действительно, если взять фракцию ультрамарина 80—60 μ, то из ее цвета можно выделить 0,139 белого цвета, так как в наименьшем количестве в этой фракции содержится зеленый цвет и количество этого зеленого равно 0,139. Из фракции же 2—1 μ можно выделить белого лишь 0,122, т. е. цвет этой фракции ближе к спектральному.

У окиси хрома из фракции 40—20 μ можно выделить 0,255 белого цвета, так как в наименьшем количестве эта фракция содержит синий цвет, количество которого составляет 0,255; из фракции же < 1 μ можно выделить белого цвета лишь 0,180, т. е. ее цвет ближе к спектральному и насыщеннее.

Так как цвет пигментов зависит от величины частиц, а величина частиц, как будет показано ниже, зависит от соблюдения строго определенного режима производства, то для получения пигментов постоянного цвета необходимо строго соблюдать установленный технологический режим производства.

УКРЫВИСТОСТЬ

Когда свет из одной среды переходит в другую, то его путь от границы, разделяющей обе среды, определяется показателями преломления обеих сред. Если показатель преломления среды, в которую свет входит, равен показателю преломления среды, из которой свет выходит, то скорость света на границе сред не изменяется, а поэтому не изменяется и направление света. В этом случае свет от поверхности среды, в которую он входит, не отражается, а целиком проходит сквозь среду, и она кажется прозрачной. Так, например, если опустить кусок стекла в кедровое масло, то стекло становится невидимым, так как показатели преломления стекла и кедрового масла одинаковы, — свет, падающий из масла на поверхность стекла, не отражается, а проходит в стекло.

Если же свет переходит из среды с меньшим показателем преломления в среду с бо́льшим показателем преломления, то его скорость, а следовательно, и направление на границе, разделяющей обе среды, изменяются. В этом случае часть света преломляется и, изменив свое направление, входит во вторую среду, а часть света отражается от ее поверхности; вследствие отражения части света от поверхности среды, в которую он входит, последняя становится видимой. Так, например, то же стекло на воздухе ясно видно, потому что показатель преломления стекла (~1,475) значительно больше показателя преломления воздуха (1,00).

Точно так же протекают световые явления в красочной пленке, содержащей пигмент. Если показатель преломления пигмента, находящегося в пленке, равен показателю преломления пленкообразователя, то пигмент кажется в пленке прозрачным. Такие пигменты называют *лессирующими*. Если же показатель преломления пигмента больше показателя преломления пленкообразователя, то часть света, дошедшего до частицы пигмента, отражается от его поверхности, и пигмент кажется в пленке непрозрачным. Такие пигменты называют *кроющими*.

Кроющей способностью, или *укрывистостью*, пигментов называют их способность при окраске изделия закрывать грунт, на который наносят краску, так, чтобы грунт не просвечивал сквозь слой краски.

Так как при прочих равных условиях укрывистость пигмента зависит от разности показателей преломления его и пленкообразователя, то один и тот же пигмент может быть, очевидно, в одном пленкообразователе лессирующим, а в другом — кроющим. На практике иногда приходится встречаться с изменением укрывистости пигмента в зависимости от изменения свойств пленкообразователя. Например, мел в масле укрывает очень плохо, так как его показатель преломления $n = 1{,}6$, а показатель преломления масла $n = 1{,}479$, и разница их показателей преломления $d = 1{,}6 - 1{,}479 = 0{,}121$; в клеевом же пленкообразователе, т. е. в водном

растворе клея, мел укрывает плохо до тех пор, пока краска не высохнет, и очень хорошо — в высохшей краске. Укрывистость мела в клеевых пленкообразователях объясняется следующим образом: в невысохшей краске пленкообразователь состоит из водного раствора клея, имеющего показатель преломления $n = 1{,}35$. Разница показателей преломления пигмента и пленкообразователя в этом случае еще не велика: $d = 1{,}6 - 1{,}35 = 0{,}25$; высыхание же краски сопровождается испарением из красочной пленки воды, в результате чего в пленке образуется много пустот, заполненных воздухом, показатель преломления которого равен 1. Разница показателей преломления пигмента и пленкообразователя в высохшей пленке поднимается до $d = 1{,}6 - 1 = 0{,}6$, и пигмент начинает хорошо укрывать. Поэтому мел никогда не применяют в качестве пигмента в красках на масляных пленкообразователях, в клеевых же красках он является наиболее часто применяемым белым пигментом.

Подобное же изменение кроющей способности в зависимости от характера пленкообразователя наблюдается также у ультрамарина.

Укрывистость пигментов может зависеть не только от количества света, отраженного от поверхности частиц, но и от способности пигмента поглощать падающий на него свет. В качестве примера пигментов, укрывистость которых зависит от поглощения света, можно привести сажу, которая совсем не отражает света, а весь падающий на нее свет поглощает и вместе с тем является пигментом с высокой укрывистостью.

Укрывистость пигментов зависит, кроме того, от их кристаллической структуры. Вопрос о том, какие пигменты обладают лучшей укрывистостью — аморфные или имеющие кристаллическую структуру, — был предметом ряда исследований и до сих пор окончательно не разрешен. По старым воззрениям, высокой укрывистостью обладают пигменты с аморфным строением частиц. Сторонники этих воззрений приводили в качестве подтверждения высокой кроющей способности аморфных пигментов в первую очередь свинцовые белила, которые будто бы обладают аморфным строением и высокой укрывистостью. Аморфным строением камерных свинцовых белил они объясняли также и их бо́льшую кроющую способность по сравнению с белилами, полученными по французскому способу, которые имеют, по их мнению, кристаллическую структуру. Точно так же переходом в аморфное состояние сторонники этих воззрений объясняли и повышение кроющей способности литопона после его прокаливания и гашения. Однако рентгенографические исследования этих пигментов показали, что они все имеют кристаллическое строение.

Исследование свинцового крона показало, что существуют две кристаллические модификации этого пигмента — ромбическая и моноклиническая — и что высокая укрывистость свинцового крона

всегда связана с моноклинической формой его частиц; свинцовый же крон, состоящий из частиц ромбической модификации, обладает худшей укрывистостью.

Укрывистость любого пигмента может колебаться в определенных границах в зависимости от его обработки. При прочих равных условиях укрывистость пигментов зависит от степени их дисперсности. Вагнер [18] указывает, что укрывистость пигментов растет с повышением степени их дисперсности, но повышение укрывистости в зависимости от дисперсности имеет предел. Этот предел наступает, когда величина частиц пигмента становится равной половине длины световой волны, так как в этом случае свет проходит сквозь частицу, не преломляясь. Такие частицы кажутся прозрачными.

В некоторых случаях на укрывистость пигментов большое влияние оказывает форма их частиц. Так, высокая укрывистость металлических пудр определяется в первую очередь формой их частиц. Частицы алюминиевой пудры представляют собой плоские чешуйки, которые имеют толщину 0,1—0,25 μ и диаметр до 100 μ. Такие частицы обладают способностью располагаться в красочном слое параллельно его поверхности. Поэтому пудры зеркально отражают падающий на красочную пленку свет и обладают высокой укрывистостью.

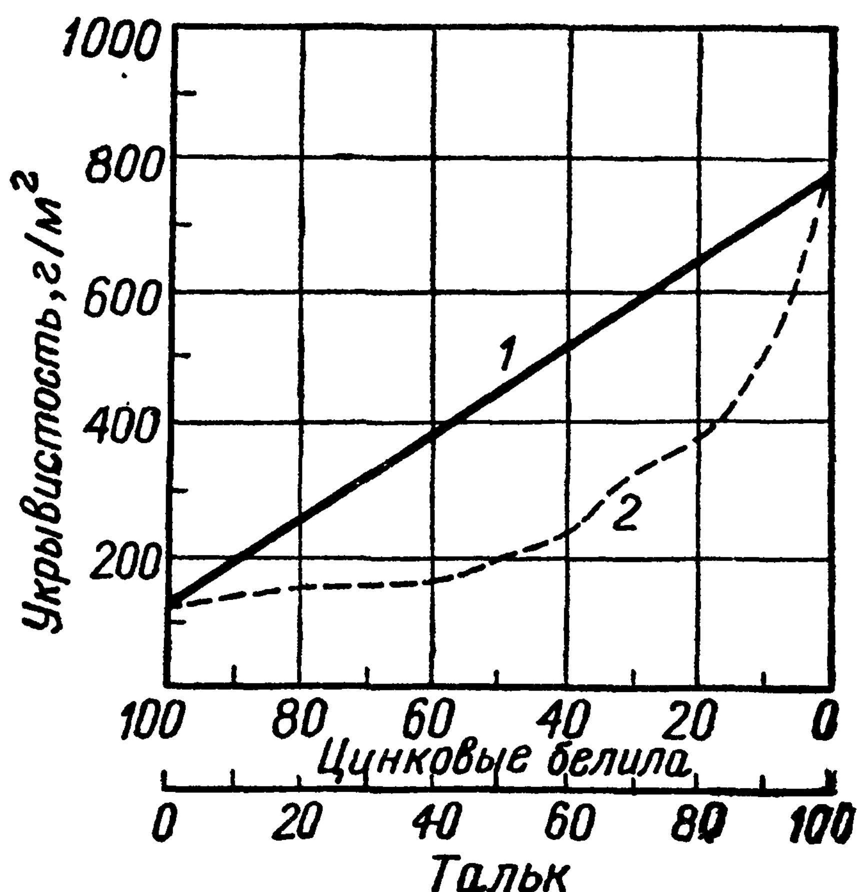


Рис. 22. Укрывистость смесей цинковых белил с тальком:

1 — укрывистость, вычисленная по закону аддитивности; *2* — укрывистость, полученная опытным путем.

Укрывистость смешанных пигментов зависит от укрывистости составных частей смеси, но она не подчиняется правилу аддитивности. Якубович и Гольдберг [19], исследуя укрывистость смесей цинковых белил с тальком, установили, что укрывистость смесей с любым содержанием талька выше, чем рассчитанная по правилу аддитивности. В частности, ими установлено, что добавка к цинковым белилам до 40% талька почти совершенно не снижает укрывистости цинковых белил. Данные, полученные Якубовичем и Гольдбергом, графически изображены на рис. 22.

К аналогичным выводам пришла и Кириллова [20], исследуя смеси кронов с тяжелым шпатом и талькохлоритом.

Эти данные имеют большое практическое значение, так как позволяют вводить в некоторые пигменты наполнители, понижая тем самым стоимость пигментов без заметного снижения их укрывистости.

Укрывистость пигмента определяет и его экономичность, так как чем выше укрывистость пигмента, тем меньший слой краски нужно положить на грунт, чтобы последний не просвечивал сквозь краску.

Для определения укрывистости существует много различных методов. Методы, принятые в СССР, основаны на определении количества пигмента, которое нужно затратить на окраску 1 $м^2$ поверхности, чтобы грунт не просвечивал сквозь слой краски. Ее выражают в $г/м^2$ поверхности.

По ОСТ 10086—39 МИ-13 для определения укрывистости применяют стеклянную пластинку размером 30 × 10 *см*. На пластинке накрашены красная и черная полосы шириной по 1,5 *см*. Для определения укрывистости чистую сторону пластинки закрашивают краской, изготовленной на испытуемом пигменте. Чашечку с краской и кистью взвешивают до и после окраски. Разница в весе указывает количество израсходованной краски. Если при рассмотрении пластинки, положенной на белую бумагу, полосы в отраженном свете просвечивают сквозь краску, то окраску производят вторично, а в случае нужды — и третий раз, определяя каждый раз расход краски. Укрывистость пигмента вычисляют следующим образом. Если на окраску пластинки израсходовано *A г* краски, содержащей *p* % пигмента, то количество израсходованного пигмента

$$Q = \frac{Ap}{100} \text{ г}$$

а расход пигмента на 1 $м^2$, или укрывистость:

$$D = \frac{Ap \cdot 10000}{100 \cdot 30 \cdot 10} \text{ г/м}^2$$

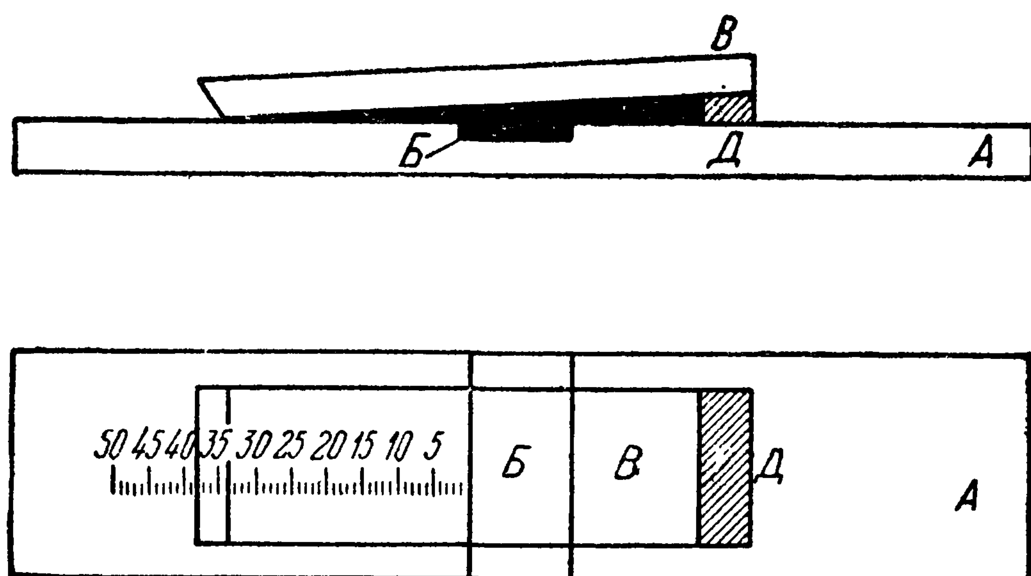


Рис. 23. Криптометр Пфунда.

Иногда вместо пластинки с накрашенными полосами пользуются квадратной пластинкой, разделенной на 16 мелких квадратиков, закрашенных в шахматном порядке в белый и черный цвета.

Определение укрывистости накраской на стеклянной пластинке требует много времени, так как повторные накраски можно производить только тогда, когда высыхает предыдущий слой.

Гораздо удобнее и скорее можно производить определение укрывистости специальными приборами. Наиболее простым и удобным из таких приборов является криптометр Пфунда (рис. 23). Прибор состоит из пластинки *А* черного стекла размером 14 × × 5 × 0,6 *см*. На пластинке *А* имеется поперечное углубление *Б* шириной 1 *см* и глубиной 0,2 *см*. По пластинке *А* движется пластинка *В* размером 7 × 3,5 × 0,6 *см*. К одному краю пластинки *В*

прикреплен стальной брусок *Д* толщиной 0,45 *мм*. Для определения укрывистости пигмента из него готовят краску и заполняют ею пространство под пластинкой *В*. Передвигая пластинку влево и наблюдая через нее границу, отделяющую углубление *Б* от остальной части пластинки *А*, можно легко найти такое положение пластинки *В*, при котором эта граница перестанет просвечивать через краску. Отмечая в этот момент положение пластинки *В* по шкале пластинки *А*, вычисляют укрывистость пигмента. Из треугольника *MRQ* (рис. 24) можно определить, что критическая толщина краски *RQ*, при которой пропадает граница углубления, равна:

$$RQ = MQ \operatorname{tg} \alpha$$

или

$$RQ = MQ \frac{NP}{MP}$$

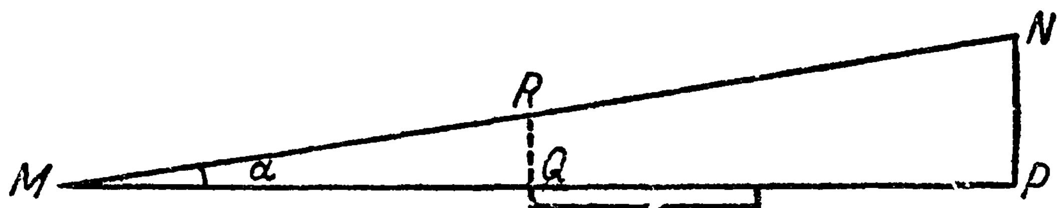


Рис. 24. Вычисление укрывистости по криптометру.

При очень малом угле α можно принять, что $MP = MN$; тогда $RQ = MQ\frac{NP}{MN}$, где *MQ* отсчитывается в миллиметрах по шкале. Обозначив *RQ* через *D*, а *MQ* — через *K*, получаем:

$$D = \frac{0,45}{70} K \quad \text{или} \quad D = 0,0064\,K$$

Таким образом, определив положение пластинки *В* и умножив показание шкалы на 0,0064, получаем толщину критического слоя, при котором краска начинает просвечивать. Если краска укрывает при толщине слоя $D = 0,0064\ K$, то на 1 $м^2$ окрашиваемой поверхности такой краски пойдет 6400 *K* $мм^3$, или 6,4 *K* $см^3/м^2$, или 6,4 *Kd* $г/м^2$, если удельный вес краски — *d*. Зная *p* — процентное содержание пигмента в краске, можно вычислить укрывистость самого пигмента:

$$D_1 = \frac{6,4\,dpK}{100}\ г/м^2 = 0,064\,dpK\ г/м^2$$

Для получения при помощи криптометра более точных результатов, верхнюю подвижную пластинку сначала передвигают вправо до появления границы углубления, а затем влево до ее исчезновения. В качестве результата каждого определения берут среднее арифметическое из показаний шкалы, при которых граница углубления появляется и исчезает. Окончательный результат вычисляют как среднее из 5—6 таких определений.

Недостаток криптометра описанной конструкции заключается в некоторой субъективности полученных на нем данных.

Более объективные данные можно получить криптометром с фотоэлементом. Схема криптометра с фотоэлементом показана на рис. 25. У этого криптометра уменьшение толщины слоя краски происходит в результате поворота эксцентрика, изменяющего угол

между двумя стеклянными пластинками. Над верхней пластинкой помещен источник света постоянной силы, а под нижней пластинкой — фотоэлемент с гальванометром. Определение укрывистости на криптометре с фотоэлементом заключается в уменьшении толщины слоя краски до тех пор, пока свет не пройдет сквозь краску и не вызовет появления фототока.

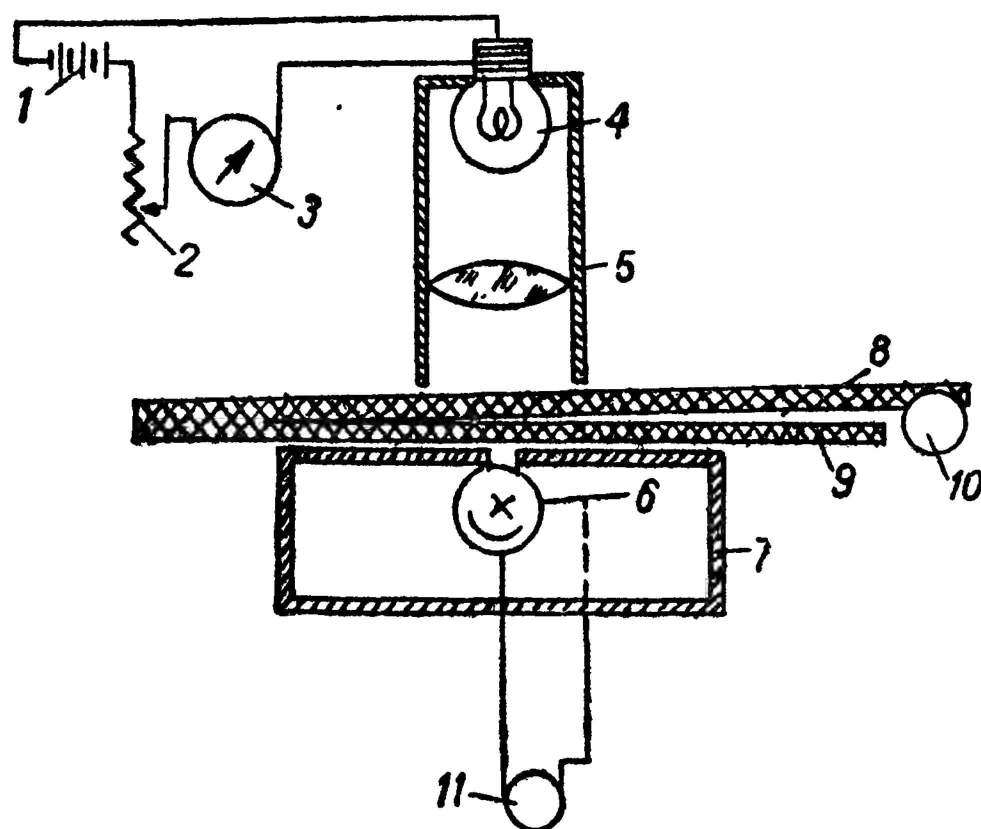


Рис. 25. Схема криптометра с фотоэлементом:

1 — аккумулятор (6 *в*); *2* — реостат; *3* — амперметр; *4* — лампочка; *5* — линза; *6* — фотоэлемент; *7* — коробка; *8, 9* — стеклянные пластинки; *10* — регулировочный эксцентрик; *11* — гальванометр.

Преимущество определения укрывистости криптометром заключается в возможности произвести измерение в очень короткий срок.

Для определения укрывистости черных пигментов применяют криптометры, отличие которых заключается в том, что их стеклянная пластинка не имеет углубления; она сварена из белого и черного стекла.

Укрывистость (в *г/м²*) наиболее употребительных пигментов, определенная накраской на стекле, по соответствующим ГОСТам должна быть не меньше:

Цинковые белила	100	Мумия темная	30
Литопон	100	Сурик железный	20
Свинцовые белила	137	Киноварь	110
Двуокись титана	35	Крон лимонный	60
Охра	65—90	Крон желтый	50
Мумия светлая	45	Крон оранжевый	45

ИНТЕНСИВНОСТЬ

Под интенсивностью, или красящей способностью, пигментов понимают их способность влиять при смешении с другими пигментами на цвет получаемых смесей. Интенсивность мало влияет на технические свойства пигментов, но оказывает заметное влияние на их экономичность. Для иллюстрации этого положения можно привести следующий пример. Известно, что в качестве зеленых пигментов часто применяют смеси желтых кронов (свинцовых или цинковых) с синей железной лазурью. Так как стоимость лазури значительно выше стоимости кронов, то для получения зеленых пигментов из различных сортов лазури выгоднее применять сорта, обладающие более высокой интенсивностью, так как расход такой лазури будет соответственно ниже. Для производства ряда красок в качестве пигмента применяют цинковые белила, подцвеченные

некоторыми значительно более дорогими пигментами. В данном случае для уменьшения расхода этих дорогих подцвечивающих пигментов выгодно применять цинковые белила с низкой интенсивностью. Поэтому некоторые зарубежные фирмы выпускают специальные сорта цинковых белил с пониженной интенсивностью.

Интенсивность пигментов зависит не только от их природы, но и от метода изготовления. Рядом работ установлено, что чем дисперснее пигмент, тем выше его интенсивность. Данные, полученные Гуревичем и Горелем [21] о зависимости интенсивности ультрамарина от его дисперсности, приведены в табл. 8 (при определении интенсивности отдельных фракций они принимали интенсивность исходного ультрамарина за 100%).

ТАБЛИЦА 8

№ фракции	Содержание частиц, %					Интенсивность, %
	20—10 μ	10—5 μ	5—2,5 μ	2,5—1,25 μ	меньше 1,25 μ	
1	23	62	12	0	0	35
2	0	8	77	12	3	110
3	0	3	32	52	13	145
4	0	3	1	3	93	180

На основании данных этой таблицы можно сделать вывод, что чем больше фракция содержит высокодисперсных частиц, тем выше ее интенсивность, и что рост интенсивности при очень высокой дисперсности частиц несколько замедляется, но не приостанавливается, как это имеет место для укрывистости.

Такие же выводы сделал Гуревич [22] при исследовании ряда земляных пигментов.

Якубович и Стогов (НИИЛК), исследуя железный сурик, пришли к аналогичным выводам другим путем. Замешав железный сурик с олифой и приняв интенсивность полученной пасты за 100%, они пропускали эту пасту через краскотерку 10 раз и определяли после каждого перетира интенсивность краски. После первого перетира интенсивность составляла 621% и после десятого — 658%. Таким образом, и у железного сурика повышение степени дисперсности вызывает повышение интенсивности.

Интенсивность пигментов определяют по количеству разбеливающего вещества, которое нужно прибавить к ним для получения смеси определенного оттенка. Для определения интенсивности пигмента одинаковые навески стандартного образца и испытуемого пигмента смешивают каждый в отдельности, не растирая, с одинаковым количеством разбеливающего вещества (мела, каолина, цинковых белил и др.).

В случае равной интенсивности испытываемого пигмента и стандартного образца при разбелке их равными количествами

разбеливающего вещества получаются смеси одинаковых оттенков. Если же смеси отличаются по оттенку, то оттенок, полученный из испытываемого пигмента, подгоняют к оттенку смеси, полученной из стандартного образца, прибавляя по весу либо разбеливающее вещество, либо пигмент. Подсчитав количество разбеливающего вещества, израсходованное на 1 *г* испытываемого (A) и стандартного (B) пигмента, можно выразить интенсивность испытываемого пигмента в процентах интенсивности стандартного образца:

$$I = \frac{A}{B} \cdot 100$$

МАСЛОЕМКОСТЬ

Если к навеске сухого пигмента прибавлять при размешивании по каплям масло, то после прибавления первых капель масла пигмент остается сыпучим телом; при дальнейшем прибавлении масла образуются отдельные комочки, и наконец, после прибавления одной капли вся масса пигмента превращается в пасту.

Количество масла в граммах, которое расходуется для получения пасты из 100 *г* пигмента, является специфическим для каждого пигмента и называется его *маслоемкостью.*

Эта маслоемкость называется маслоемкостью 1-го рода в отличие от так называемой маслоемкости 2-го рода, или маслоемкости краски малярной консистенции. Под маслоемкостью 2-го рода понимают количество масла, которое содержится в краске, готовой к употреблению, т. е. уже разбавленной олифой.

Никакой зависимости между маслоемкостью 1-го и 2-го рода не существует. Так, например, если из двух пигментов маслоемкость 1-го рода одного пигмента меньше чем другого, то их маслоемкости 2-го рода не обязательно будут находиться в таких же соотношениях, и у первого пигмента она может быть даже больше, чем у второго.

Величина маслоемкости пигментов имеет большое практическое значение, так как большинство растительных масел, применяемых для производства красок, является пищевыми продуктами, и чем меньше маслоемкость пигмента, тем меньше расходуется пищевого масла на изготовление густотертой краски. Кроме того, цены на растительные масла выше цен на большинство пигментов, и поэтому чем ниже маслоемкость пигмента, тем ниже стоимость изготовленной из него краски.

Маслоемкость является величиной, специфичной для каждого пигмента, но в некоторых пределах она может колебаться в зависимости от его дисперсности. Выяснению причин и характера зависимости маслоемкости пигментов от степени их дисперсности посвящено много работ. Все эти работы можно разделить на две группы. В одной группе работ маслоемкость объясняется нали-

чием зазоров между отдельными частицами; отсюда делается вывод, что при повышении дисперсности маслоемкость должна понижаться, так как при повышении дисперсности зазоры между отдельными частицами уменьшаются. Во второй группе работ маслоемкость объясняется поверхностными явлениями на границе пигмент — пленкообразователь. В этом случае повышение дисперсности, вызывающее увеличение удельной поверхности частиц пигмента, должно сопровождаться и повышением маслоемкости.

Большие работы по изучению зависимости маслоемкости пигмента от его дисперсности были проведены Гуревичем в Научно-исследовательском институте лаков и красок (НИИЛК) [23]. В этих работах исследованию были подвергнуты ультрамарин, железный сурик и окись хрома и было установлено, что одинаковой для всех пигментов зависимости между маслоемкостью и дисперсностью не существует. По данным этих работ, при измельчении пигмента происходят следующие изменения частиц: уменьшается их пористость вследствие разрушения агломератов, сглаживается поверхность частиц и увеличивается их удельная поверхность. Эти изменения действуют в разных направлениях: уменьшение пористости и сглаживание поверхности приводят к уменьшению маслоемкости, а увеличение удельной поверхности — к увеличению маслоемкости. Характер изменения маслоемкости при измельчении пигмента находится в прямой зависимости от того, какой из этих трех факторов преимущественно изменяется.

Кривые зависимости маслоемкости от дисперсности для ультрамарина, окиси хрома и железного сурика, приведенные на рис. 26, позволяют сделать следующие выводы. У частиц ультрамарина и в меньшей степени — окиси хрома много пор и трещин и неровная поверхность. При измельчении этих пигментов поры и трещины пропадают, что вызывает сильное падение маслоемкости. Происходящее при измельчении увеличение удельной поверхности, вызывающее рост маслоемкости, не настолько значительно, чтобы уничтожить влияние первых двух факторов, и поэтому маслоемкость с увеличением дисперсности падает. У железного сурика, который состоит из сравнительно крупных частиц, удельная поверхность при измельчении растет очень сильно, вследствие чего происходит большой рост маслоемкости, который перекрывает уменьшение маслоемкости, обусловленное уничтожением пор и трещин в частицах пигмента.

Наличие такой зависимости между маслоемкостью и дисперсностью пигмента подтверждается и более поздними работами. Так, Кауфман [24] указывает, что при измельчении частиц желтого крона с 70 до 10 μ маслоемкость увеличивается с 18,4 до 24,6, так как частицы этого пигмента не имеют пор. При измельчении же частиц сажи, обладающих большой пористостью, с 20 до 3 μ маслоемкость падает с 192 до 145,2.

Работами НИИЛК было установлено, что зависимость маслоемкости от дисперсности одинакова для обеих маслоемкостей 1-го и 2-го рода, и она не изменяется при переходе от пигмента изодисперсного, состоящего из приблизительно равных по величине частиц, к пигменту гетеродисперсному, состоящему из частиц, сильно различающихся по величине.

В этих же работах НИИЛК было показано, что маслоемкость смеси двух пигментов, частицы которых различны по величине и

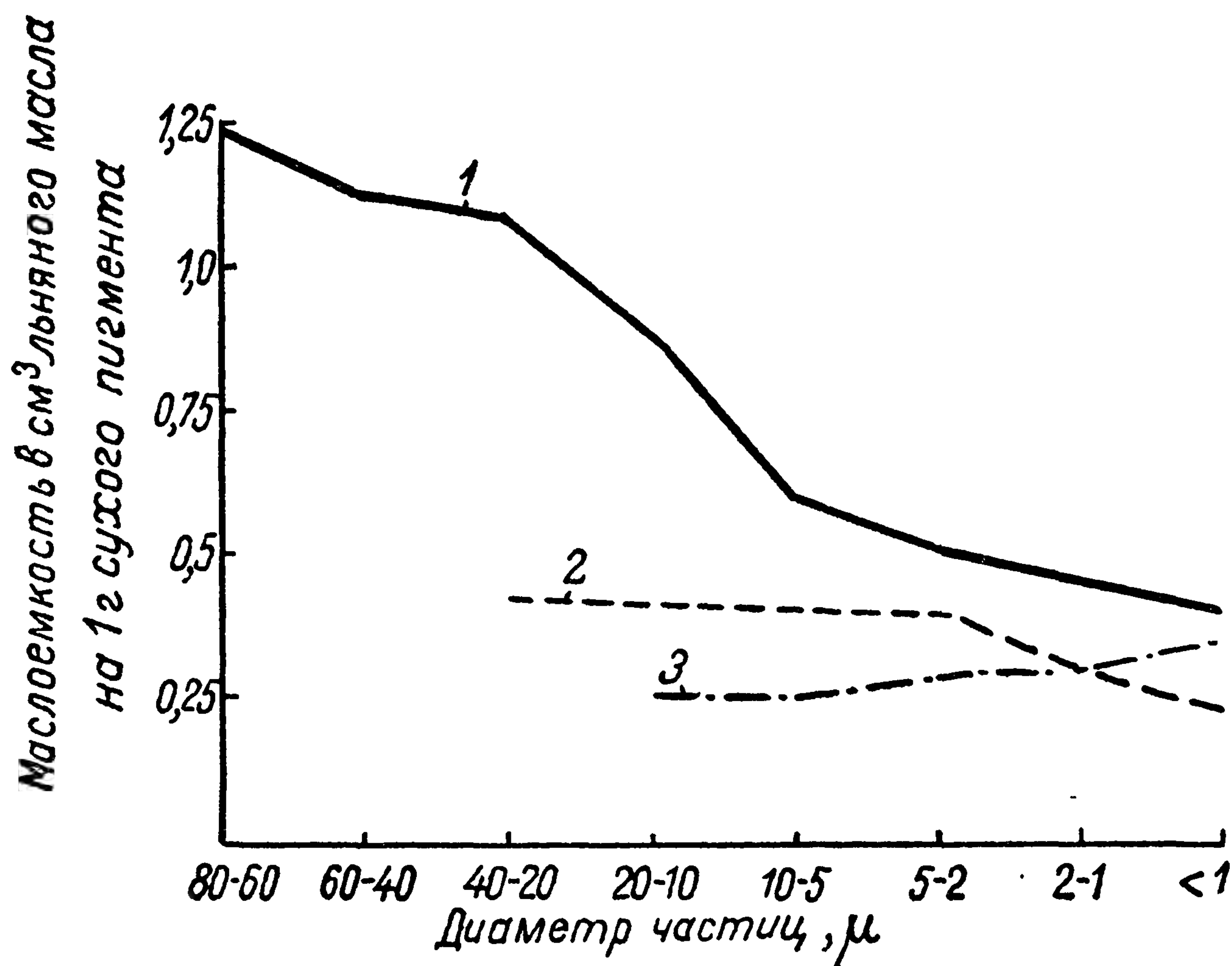


Рис. 26. Зависимость маслоемкости изодисперсных пигментов от степени их дисперсности:

1 — ультрамарин; *2* — окись хрома; *3* — железный сурик.

не имеют лиосорбционных оболочек, является величиной аддитивной и может быть вычислена по формуле:

$$M_C = M_A A + M_B B$$

где M_C — маслоемкость смеси; M_A и M_B — маслоемкость пигментов A и B; A и B — процентное содержание этих пигментов в смеси.

В смеси пигментов частицы более дисперсного пигмента могут расположиться между более крупными частицами второго пигмента. В тех же случаях, когда частицы пигмента имеют лиосорбционные оболочки, зазоры между частицами заполнены этими оболочками, и мелкие частицы не могут поместиться в зазорах между крупными частицами, при этом маслоемкость смеси не является аддитивной величиной и вычислена быть не может.

Существующие методы определения маслоемкости различаются только деталями и в основном заключаются либо в размешивании, либо в растирании пигмента с постепенно увеличивающимся коли-

чеством масла, количество же масла увеличивают до тех пор, пока пигмент из сыпучего тела не превратится в пасту.

По ОСТ 10086—39 МИ-3 для определения маслоемкости 1-го рода в навеску пигмента из микробюретки по каплям приливают при перемешивании стеклянной палочкой льняное масло. После добавления одной капли пигмент превращается из сыпучего тела в пасту. Этот переход очень резок и ясно заметен. Отметив по показаниям микробюретки объем израсходованного масла v, зная его удельный вес d и вес пигмента p, маслоемкость M можно определить по формуле:

$$M = \frac{vd \cdot 100}{p}$$

По этому методу маслоемкость наиболее часто применяемых пигментов выражается следующими величинами:

Мумия	25	Крон свинцовый желтый	10—15
Киноварь	10—20	Крон свинцовый зеленый	18—20
Охра	29—37	Милори	50
Литопон	11—14	Сажа	165
Свинцовые белила	12	Цинковые белила	12—14

Маслоемкость 2-го рода по методу Стогова определяют по внешнему виду штрихов, оставляемых кистью на поверхности, окрашенной испытуемой краской. Метод Стогова основан на зависимости характера штрихов от консистенции краски. На поверхности слишком густой краски кисть оставляет резкие, нерасплывающиеся штрихи; на поверхности слишком жидкой краски кисть совсем не оставляет штрихов, а на поверхности краски нормальной консистенции кисть оставляет медленно расплывающиеся штрихи.

Для определения маслоемкости 2-го рода к красочной пасте постепенно прибавляют по весу олифу, и получаемой таким образом краской производят накраски на стекле, пользуясь для этого щетинной кистью. Рассматривая накраску в проходящем свете, отмечают момент, когда штрихи начинают медленно расплываться. Количество олифы в такой краске, выраженное в процентах от веса краски, и определяет маслоемкость 2-го рода.

ДИСПЕРСНОСТЬ

Степень дисперсности пигмента является одним из основных факторов, определяющих качество и самого пигмента и содержащей его лакокрасочной пленки. Степень дисперсности пигмента влияет на его цветовой тон, укрывистость, интенсивность и маслоемкость. Выше уже было указано, что с повышением степени дисперсности частиц пигмента его основной цветовой тон усиливается, укрывистость и интенсивность повышаются, изменяется также и маслоемкость, но в этом случае имеет место более сложная зависимость.

Наряду с таким влиянием на качество самого пигмента степень дисперсности его частиц влияет также и на качество содержащей его пленки. Частицы пигмента удерживаются в лакокрасочной пленке силами, возникающими между веществом пленки и веществом пигмента (силами адгезии). Эти силы прилагаются к поверхности пигмента; они тем больше, чем больше поверхность соприкосновения пигмента с пленкообразователем. Так как поверхность твердого вещества растет при измельчении очень быстро, то тонкодисперсные частицы пигмента удерживаются в лакокрасочных пленках силами, значительно большими, чем грубодисперсные. Вследствие этого лакокрасочные покрытия, содержащие тонкодисперсные пигменты, обладают повышенной прочностью и твердостью.

Значительное влияние дисперсности пигментов на их качество и качество лакокрасочных покрытий вызывает повышение требований к степени измельчения пигментов.

Большинство действующих ОСТ и ГОСТ определяют дисперсность пигментов прохождением их через сита определенных номеров. Так как самые тонкие сита имеют ячейки размером 40 μ, то очевидно, что эти ГОСТ определяют в лучшем случае только отсутствие в пигменте частиц размером больше 40 μ. Толщина лакокрасочной пленки равна приблизительно также 40 μ, и поэтому частицы размером больше 40 μ не могут полностью в нее погрузиться. При случайных механических воздействиях такие частицы могут быть легко вырваны из пленки. В пленке на месте вырванных частиц остаются очень мелкие, незаметные для невооруженного глаза пустоты, которые при надлежащих условиях могут стать путями проникновения атмосферных воздействий к окрашенной поверхности, а следовательно, и центрами коррозии. При полном погружении пигмента в пленку последняя высыхает с образованием совершенно ровной и гладкой поверхности, на которой не задерживаются пыль и атмосферные осадки, вследствие чего такие покрытия лучше противостоят атмосферным воздействиям.

В настоящее время установлено, что для получения высококачественного лакокрасочного покрытия степень дисперсности пигментов, регламентируемая действующими ГОСТ, недостаточна. В практике для этих целей применяют пигменты и в первую очередь двуокись титана и синтетические железоокисные пигменты, подвергнутые сверхтонкому измельчению (микроизмельчению), при котором частицы измельченного пигмента имеют размеры 0,5—3 μ.

Особое значение имеет дисперсность пигментов, применяемых для изготовления типографских и литографских красок, которые наносятся машинами слоем, значительно более тонким, чем малярные и художественные краски. По данным Георгиевского [25], пигменты в красках для печати должны состоять из частиц величиной не более 0,5 μ и быть изодисперсными, т. е. приблизительно одинакового размера.

Для микроизмельчения пигментов обычные промышленные типы мельниц оказались непригодными. В промышленности для этих целей применяют мельницы специальной конструкции — *струйные мельницы,* или *микронайзеры* (Micronizer), действие которых основано на принципах, отличных от принципов действия обычных мельниц для более грубого помола. В мельницах грубого помола измельчение частиц пигмента происходит в результате их раздавливания или удара по ним веществом, более твердым, чем вещество пигмента. В струйных мельницах частицы пигмента измельчаются в результате взаимных столкновений, вызванных действием струи воздуха или пара, поступающей в мельницу под большим давлением и с большой скоростью.

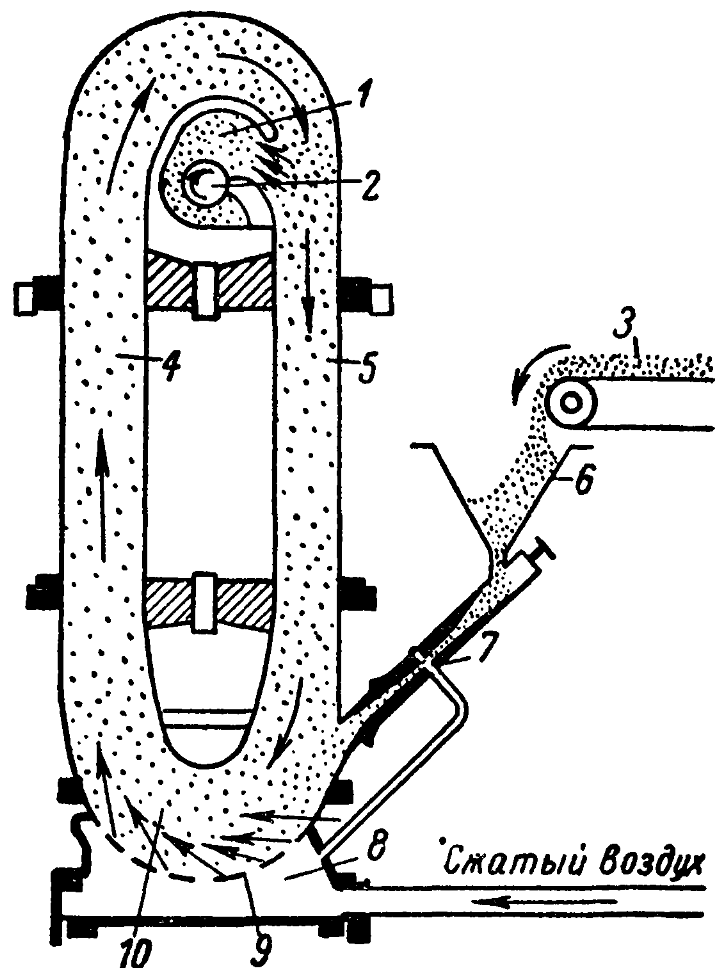


Рис. 27. Схема устройства струйной мельницы (микронайзера);

1 — классификатор; *2* — выводная труба для газового потока; *3* — питатель; *4* — классификационная камера; *5* — нисходящая камера для возврата продукта на повторный помол; *6* — воронка; *7* — эжектор; *8* — коллектор для сжатого воздуха; *9* — сопла; *10* — размольная камера.

Для иллюстрации принципа действия струйных мельниц на рис. 27 показана схема одной из существующих конструкций этих аппаратов. Мельница представляет собой замкнутую овальную трубу, в нижней части которой происходит измельчение пигмента, а в верхней — сепарация измельченного продукта и вынос тонкой фракции из мельницы. Измельчаемый пигмент дозирующим шнеком или питателем *3* подается в питательную воронку *6*, а из воронки эжектором *7* — в размольную камеру *10*. В эжектор поступает сжатый воздух или пар от общего коллектора *8*, снабжающего воздухом также и сопла *9*. Сопла вмонтированы в размольную камеру под такими углами, что линии, являющиеся продолжением их осей, образуют кривую, параллельную стенке размольной камеры. Сжатый воздух, выходящий из сопел со скоростью 300 *м/сек* и больше, вызывает беспорядочное движение частиц пигмента в размольной камере, их многократное столкновение и, как следствие этого, — их измельчение. Измельченные частицы уносятся воздушным потоком в классификационную камеру *4*. Достигнув верхнего закругления камеры, частицы пигмента, движущиеся со скоростью около 150 *м/сек*, разделяются. Более крупные частицы, движущиеся по наружной стенке, попадают в камеру *5* и из нее ссыпаются обратно в размольную камеру *10*, а более мелкие, движущиеся по внутренней стенке, попадают в классификатор *1*, в котором остатки крупных частиц выделяются из потока и напра-

вляются в камеру *5*, а оттуда — в размольную камеру *10*. Тонкие частицы выносятся из сепаратора воздушным потоком через трубу *2* в уловительную систему, состоящую из последовательно включенных двух циклонов, улавливающих 99% измельченного пигмента, и рукавного фильтра, улавливающего остатки пигмента, не осевшие в циклонах. Производительность таких мельниц достигает 400 *кг/час*.

Более подробные данные о принципах действия и конструкции мельниц для микроизмельчения можно найти в специальной литературе [26].

Разработке методов определения дисперсионного состава сыпучих тел посвящено большое число исследований, но разработать достаточно быстрый, удобный и точный метод для определения дисперсионного состава пигментов до сих пор не удалось.

В настоящее время в лакокрасочной промышленности степень дисперсности пигмента определяют по количеству остатка его при просеивании через шелковое или металлическое сито. Сито характеризуется числом отверстий на 1 $см^2$ и обозначается условным номером. Характеристика сит приведена в табл. 9 (по ГОСТ 3584—53).

ТАБЛИЦА 9

№ сетки по ГОСТ 3584—53	Диаметр проволоки, *мм*	Число проволок на 1 дюйм	Размер стороны ячейки, *мм*	Число ячеек на 1 $см^2$	№ сетки по ГОСТ 3584—53	Диаметр проволоки, *мм*	Число проволок на 1 дюйм	Размер стороны ячейки, *мм*	Число ячеек на 1 $см^2$
2,5	0,50	32,3	2,50	11,2	0224	0,13	278	0,224	763
2	0,50	40	2,00	16	02	0,13	303	0,200	918
1,6	0,45	49	1,60	23,8	018	0,13	323	0,180	1 040
1,25	0,40	59	1,25	34,6	016	0,12	385	0,160	1 480
1	0,35	74	1,00	54,9	014	0,09	435	0,140	1 890
09	0,35	80	0,900	64	0125	0,09	465	0,125	2 130
08	0,30	91	0,800	82,6	0112	0,08	515	0,112	2 630
07	0,30	99	0,700	98	01	0,07	588	0,100	3 460
063	0,25	114	0,630	130	009	0,07	625	0,090	3 900
056	0,23	126,5	0,560	160	008	0,055	740	0,080	5 476
05	0,22	139	0,500	193	0071	0,055	800	0,071	6 400
045	0,18	159	0,450	252	0063	0,045	910	0,063	8 270
04	0,15	182	0,400	331	0056	0,04	1040	0,056	10 085
0355	0,15	200	0,355	400	005	0,035	1180	0,050	13 900
0315	0,14	222	0,315	494	0045	0,035	1250	0,045	15 000
028	0,14	238	0,280	567	004	0,03	1430	0,040	20 450
025	0,13	264	0,250	694					

Примечание. По ГОСТ 3584—53 сита изготовляют из латуни (№ 2,5—0071) и фосфористой бронзы (№ 0125—004).

Иногда в литературе встречается характеристика сит числом меш, т. е. числом отверстий на 1 погонный дюйм. Для того чтобы

перейти от числа меш к числу отверстий на 1 *см²*, нужно число меш разделить на 2,5 (*см/дюйм*) и возвести полученное частное в квадрат. Так, например, сито в 100 меш содержит 100 : 2,5 = 40 *отв/см* и 40 · 40 = 1600 *отв/см²*, сито в 300 меш — 300 : 2,5 = 120 *отв/см* и 120 · 120 = 14 400 *отв/см²*.

Некоторые пигменты обладают способностью при просеивании их в сухом виде через сито скатываться в комочки. Из-за образования таких комочков при определении степени дисперсности получаются неправильные результаты. Для предотвращения образования комочков навеску пигмента перед просеиванием через сито взбалтывают в воде, керосине, уайт-спирите или какой-нибудь другой смачивающей пигмент жидкости. Полученную суспензию пигмента выливают на сито и промывают его той же жидкостью до тех пор, пока жидкость не пойдет с сита совершенно прозрачной. Комочки на сите при промывке пигмента раздавливают мягкой кисточкой. Сито с не прошедшим через него остатком высушивают и по разности веса до и после просеивания определяют остаток на сите. Его выражают в процентах.

Сухое просеивание применяют только в тех случаях, когда не удается подобрать жидкость, смачивающую пигмент, но не растворяющую его.

Так как самое тонкое сито (№ 004 по ГОСТ 3584—53) имеет на 1 *см²* 20 450 отверстий величиной 40×40 μ, а размеры первичных частиц пигментов значительно меньше, то очевидно, что результатами просеивания пигмента через сито нельзя характеризовать величины первичных частиц пигмента и тем более его дисперсионный состав. Просеивание через сито позволяет только определить наличие, количество и величину содержащихся в пигменте посторонних частиц или вторичных частиц пигмента, образовавшихся в результате спекания или слипания первичных частиц.

Для определения размеров частиц пигментов, кроме ситового анализа, предложено много других методов. Простейший из них заключается в наблюдении капли суспензии пигмента под микроскопом с окуляр-микрометром. Последний представляет собой стеклянную пластинку с нанесенными на нее делениями, равными 0,1 или 0,05 *мм*. При исследовании капли суспензии пигмента под микроскопом частицы пигмента видны на фоне делений пластинки. Зная величину деления пластинки, можно определить размеры частиц.

Однако для определения дисперсионного состава пигментов и этот метод непригоден, так как он не дает возможности определить в пигменте число частиц определенного размера.

Для определения фракционного состава пигментов Гуревич и Горель [27] применили метод, основанный на законе Стокса. Этот закон выражает зависимость скорости свободного движения частицы, осаждающейся в жидкости, от диаметра частицы, вязкости

жидкости и удельных весов частицы и жидкости. Закон Стокса может быть представлен в виде:

$$6\pi\eta r v = \frac{4}{3}\pi r^3 (D - d) g \qquad (1)$$

где правая часть равенства выражает вес частицы в жидкости удельного веса d, D — удельный вес частицы, g — ускорение силы тяжести, равное 981 *см/сек*^{2}, η — вязкость жидкости, r — радиус частицы и v — скорость ее осаждения (все величины выражены в системе CGS).

Из равенства (1) можно найти, что:

$$v = \frac{2r^2 (D - d) g}{9\eta} \text{ см/сек, или } v = \frac{120r^2 (D - d) g}{9\eta} \text{ см/мин} \qquad (2)$$

Из формулы (2) можно определить, что путь A частица пройдет за время:

$$t = \frac{A \cdot 9\eta}{120r^2 (D - d) g} \text{ мин.}$$

Зная вязкость жидкости η (для воды эта величина равна примерно 0,01 пауза), удельный вес пигмента D, жидкости d (для воды $d = 1$), радиус частицы r и путь A в сантиметрах, можно легко подсчитать время, которое необходимо, чтобы частицы радиуса r опустились в жидкости на глубину A. Все частицы, диаметр которых больше r, за это время опустятся на глубину, бóльшую, чем A. Таким образом, через время t на глубине A будут находиться частицы радиуса r и меньше.

Для определения содержания в пигменте фракции с частицами, размеры которых находятся между r и r_1, навеску пигмента взбалтывают в 1 *л* жидкости и полученную суспензию сливают в мерный цилиндр. Затем вычисляют время t, в течение которого частицы размером больше r пройдут плоскость, находящуюся на глубине A. По истечении этого времени пипеткой объемом V *мл* отбирают с глубины A V *мл* суспензии, переносят ее во взвешенную чашку и выпаривают. После взвешивания чашки с сухим пигментом по разности определяют вес пигмента a, содержащего частицы размером r и меньше.

Если в V *мл* содержится a *г* частиц размером r и меньше, то в 1 *мл* их содержится $\frac{a}{V}$, а в 1 *л*, т. е. в первоначальной навеске, $\frac{a \cdot 1000}{V}$. В процентах от первоначальной навески вес этой фракции составит $\frac{a \cdot 1000 \cdot 100}{Vp}$ %. Точно таким же образом можно вычислить время t_1, в течение которого частицы размером больше r_1 пройдут ту же плоскость, находящуюся на глубине A. Отобрав через время t_1 той же пипеткой снова V *мл* суспензии, определяют содержание частиц размером r_1 и меньше. Содержание этой вто-

рой фракции составит $\frac{a_1 \cdot 1000 \cdot 100}{Vp}$ %, где a_1 — вес пигмента, полученного после испарения воды из суспензии. Таким образом, в исследуемом пигменте количество частиц, размеры которых находятся между r и r_1, составляет:

$$\frac{a \cdot 1000 \cdot 100}{Vp} - \frac{a_1 \cdot 1000 \cdot 100}{Vp} = \frac{10^5}{Vp}(a - a_1)\ \%$$

Этот метод определения дисперсности пигментов непригоден для контроля производства вследствие его длительности и используется преимущественно при исследовательских работах.

Результаты, получаемые по методу Гуревича и Гореля, а также по другим методам, в основу которых положено свободное падение частицы пигмента в жидкости, нельзя считать достаточно достоверными, так как указанные методы предполагают, что падение частицы пигмента в жидкости происходит в соответствии с законом Стокса. Чтобы частица опускалась в жидкости в соответствии с законом Стокса, она должна иметь гладкую поверхность и шарообразную форму; частицы же пигментов, полученные в результате механического измельчения, не могут иметь ни гладкой поверхности, ни тем более шарообразной формы. Поэтому при определении величины частиц этими методами необходимо вводить поправочный коэффициент, величина которого, по данным разных авторов, различна.

Кроме ситового анализа и методов, основанных на седиментации частиц, для дисперсионного анализа порошков применяют также методы, основанные на воздушной сепарации и измерении удельной поверхности, но так как пригодность этих методов для определения дисперсионного состава пигментов до сих пор не проверена, то и рекомендовать их для этой цели пока не следует.

СВЕТОСТОЙКОСТЬ

Цвет некоторых пигментов при действии на них света в большей или меньшей степени изменяется. Изменение цвета при освещении наблюдается также и у органических красителей. Однако характер изменения цвета у органических красителей и пигментов не одинаков: у органических красителей изменение цвета почти всегда сопровождается увеличением содержания белого цвета, т. е. понижением насыщенности. При длительном воздействии цвет несветопрочного красителя может измениться до серого или белого. Такое изменение цвета органических красителей известно под названием *выцветания*. Изменение цвета минеральных пигментов протекает в другом направлении: большинство несветостойких пигментов при длительном освещении темнеет.

Исследованием процессов, происходящих при потемнении пигментов под действием света, было установлено, что потемнение

пигментов наступает в результате либо химических реакций, либо изменений кристаллографической формы частиц пигмента.

Изучение потемнения литопона под действием света показало, что темно-серая окраска литопона появляется вследствие восстановления сернистого цинка до металлического. Исчезновение серой окраски после прекращения облучения происходит вследствие окисления выделившегося молекулярного металлического цинка в окись цинка. Эти данные подтверждаются увеличением содержания окиси цинка в литопоне после его облучения.

Изучение явлений, происходящих при потемнении других пигментов под действием света, показало, что в ряде случаев такое потемнение является следствием изменения кристаллографической формы частиц пигмента. Так, например, Сапгир и Рассудова [28], исследуя свинцовые крона, установили, что последние могут состоять из частиц либо ромбической, либо моноклинической системы. Более стабильным, но и более темным является крон, состоящий из моноклинических частиц. При действии света на крон, состоящий из ромбических частиц, последние перекристаллизовываются в частицы моноклинической системы, поэтому и происходит потемнение крона. Данные Сапгира и Рассудовой позже были подтверждены рядом работ.

Натуральная киноварь, представляющая собой сернистую ртуть HgS, состоит из частиц гексагональной системы. Известно, что цвет киновари при действии света темнеет и может стать даже черным. Такое изменение цвета является следствием перехода частиц из гексагональной системы в кубическую.

Изменение цвета пигментов происходит при действии всей видимой части спектра, однако наиболее сильное влияние на изменение цвета оказывает коротковолновый свет — фиолетовый и ультрафиолетовый.

Изменение цвета пигментов при действии на них света не следует смешивать с изменением цвета красочной пленки, подвергнутой облучению, так как последнее изменение обусловлено изменением цвета не пигмента, а пленкообразователя.

Светостойкость пигментов определяют, наблюдая изменение их цвета при освещении естественным, солнечным, или искусственным светом. Половину освещаемого образца на время экспозиции закрывают либо жестью, либо белой бумагой. По истечении определенного времени сравнивают цвет закрытой и незакрытой частей образца. О светостойкости пигмента судят по времени, необходимому для заметного потемнения незакрытой половины образца.

Определение светостойкости пигментов действием солнечного света связано с рядом неудобств: непостоянством характера солнечного света, непостоянством влажности воздуха, невозможностью производить испытания в пасмурную погоду и т. п. Поэтому для определения светостойкости пигментов применяют преимущественно искусственные источники света, богатые ультрафиолетовыми лу-

чами. Применяемая в качестве такого источника лампа ПРК-2 (рис. 28) состоит из трансформатора *3* и кварцевой горелки *1*, представляющей собой кварцевую трубку с впаянными электродами. Вследствие прозрачности кварца для ультрафиолетовых лучей изменение цвета пигмента при освещении его такой лампой наступает очень быстро.

Лампы с ультрафиолетовым излучением могут быть с успехом заменены дугой между железными электродами. Такой источник света излучает очень большое количество ультрафиолетовых лучей. Для предохранения железных электродов от быстрого изнашивания их изготовляют полыми и изнутри во время горения дуги охлаждают проточной водой. В упрощенных конструкциях железные электроды заменены угольными с железным сердечником. Для спокойного горения дуги напряжение на электродах должно быть 50—55 *в* [29].

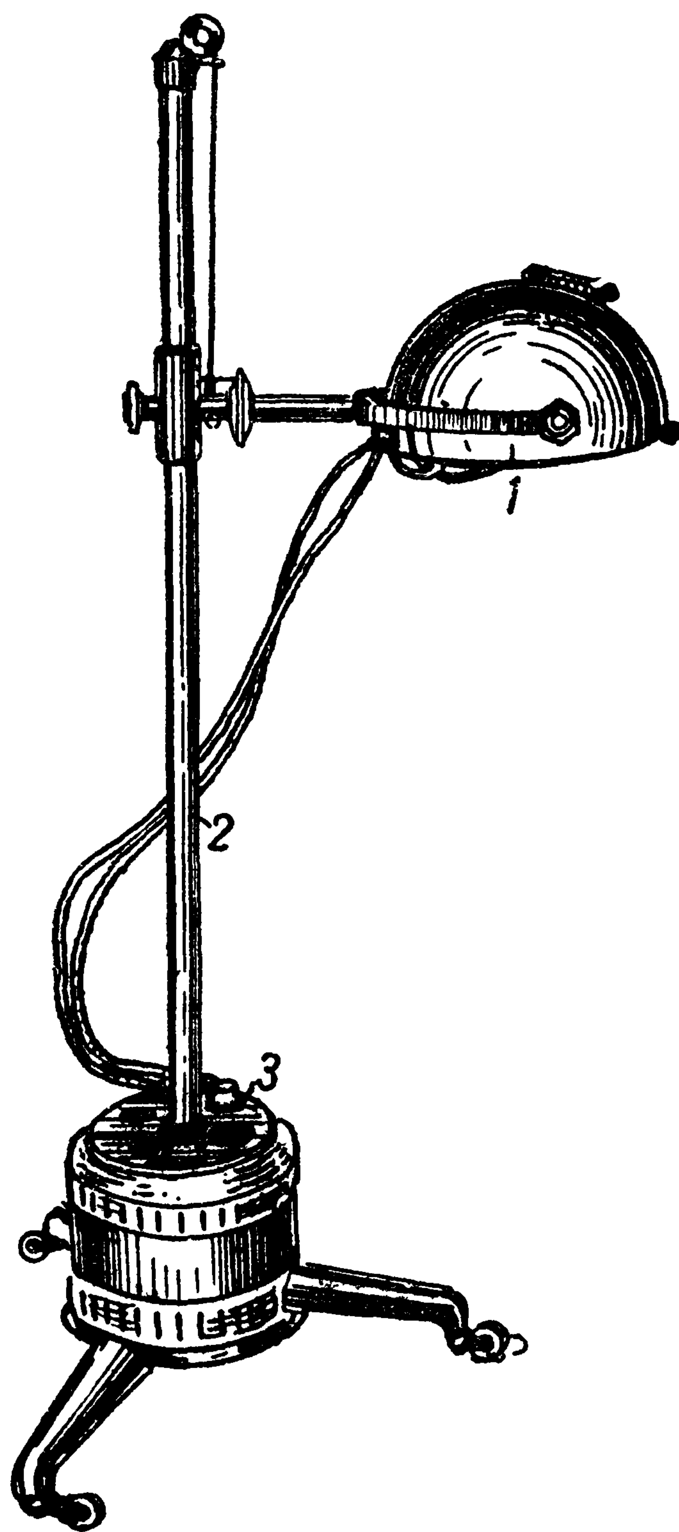


Рис. 28. Лампа ПРК-2 для испытания светостойкости пигментов:

1 — горелка ПРК-2 под колпаком; *2* — стойка; *3* — трансформатор.

Так как изменение цвета пигментов зависит от степени их освещения, а последняя, в свою очередь, — от расстояния между источником света и пигментом, то при испытании светостойкости пигмент должен находиться всегда на одинаковом расстоянии от источника света. На практике исследуемый пигмент помещают на расстоянии 20 или 30 *см* от горелки.

Свет, испускаемый искусственными источниками света, отличается по составу от солнечного света, и поэтому изменение цвета пигмента при освещении его искусственным и солнечным светом протекает не одинаково. Коэффициентов, которые позволили бы установить связь между скоростями изменения цвета пигмента под действием искусственного и естественного света, не существует. Для сравнения поведения пигмента при действии на него искусственного и солнечного света Крайс предложил [30] пользоваться специальной так называемой *солнечной шкалой*, изготовляемой из красителя виктория голубого, адсорбированного из водного раствора каолином. Полученный таким образом пигмент смешивают с раствором гуммиарабика и окрашивают этой краской белую бумагу, которую затем высушивают в темноте. При освещении солнечным светом

высушенная окрашенная бумага выцветает — и тем сильнее, чем дольше она освещается. Если от освещаемой бумаги через каждые полчаса отрезать полоску, то получается шкала цветов, из которых каждый соответствует определенной продолжительности освещения бумаги солнцем. Изготовленную таким образом шкалу во избежание дальнейшего выцветания сохраняют в темноте.

Чтобы выразить изменение цвета пигмента, освещенного искусственным или рассеянным светом, в солнечной шкале, одновременно с пигментом освещают и полоску бумаги, окрашенную краской, из которой готовят шкалу. После прекращения освещения изменившийся цвет полоски сравнивают со шкалой и подбирают та-

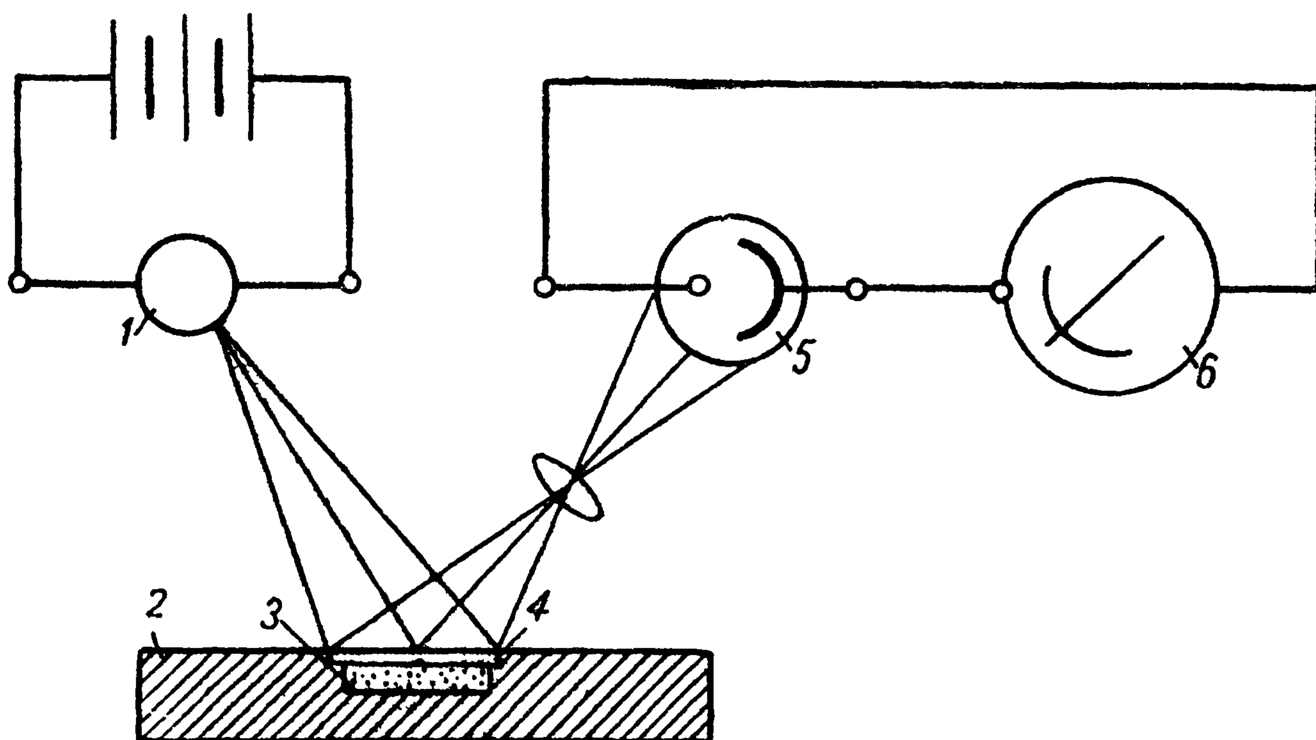


Рис. 29. Схема прибора для определения степени потемнения пигментов:

1 — лампочка накаливания (25*вт*, 12*в*); *2* — держатель кюветы и кварцевой пластинки; *3* — кювета с пастой литопона; *4* — кварцевая пластинка; *5* — фотоэлемент; *6* — гальванометр.

кую полоску шкалы, цвет которой совпадает с цветом облученной полоски. Действие искусственного источника света выражают числом часов действия солнечного света на полоску шкалы, совпадающей по цвету с облученной полоской.

Количественное измерение потемнения пигментов можно производить колориметром. Для определения степени потемнения литопона при действии на него света Петров и Меламед сконструировали специальный прибор (рис. 29), пригодный также для определения степени потемнения других пигментов. В этом приборе свет от лампочки *1* падает на пигмент *3*, помещенный в углубление особого держателя *2*. При исследовании потемнения литопон, который для этой цели берут в виде водной пасты, покрывают кварцевой пластинкой *4*. Кварцевое стекло, прозрачное для ультрафиолетовых лучей, предохраняет пасту от высыхания. Свет, отраженный от пигмента, собирается линзой на поверхность фотоэлемента *5*. Величина фототока, возникающего под действием света, регистрируется гальванометром *6*. Во избежание колебания силы света лам-

почки (25 *вт,* 12 *в*) последняя питается от аккумулятора. Для измерения степени потемнения литопон в виде пасты до облучения ультрафиолетовым светом помещают в углубление держателя *2* и закрывают кварцевой пластинкой *4*. Помещая держатель *2* в прибор, определяют фототок, возбужденный светом, отраженным от литопона. После первого измерения литопонную пасту в держателе *2* облучают ультрафиолетовым светом (обычно ртутно-кварцевой лампой); через определенное время облучения (10 мин.) держатель *2* снова помещают в прибор для вторичного измерения фототока, который в этом случае становится меньше, так как от потемневшей поверхности литопона отражается меньше света. По разности величин фототоков, зарегистрированных гальванометром, можно судить о величине потемнения литопона или другого пигмента.

МЕЛЕНИЕ

Некоторые пигменты, преимущественно белые, обладают свойством вызывать ускоренное старение и разрушение красочной пленки, в которой они находятся. Процесс разрушения пленки начинается с поверхности; частицы пигмента при этом освобождаются и пачкают все, соприкасающееся с красочной пленкой. Выпадение пигментов из разрушающейся пленки называется *мелением.*

В наибольшей степени меление свойственно анатазной двуокиси титана, и поэтому она была использована в качестве объекта исследования в большинстве работ по изучению меления. Однако несмотря на большое число проведенных исследований, причины, вызывающие ускоренное старение пленки в присутствии некоторых пигментов, до сих пор с достоверностью не установлены, поэтому и не имеется эффективных методов борьбы с этим явлением.

Киселев и Красновский [31, 32] доказали, что в масле, содержащем двуокись титана, при действии ультрафиолетовых лучей происходит ускоренное накопление перекисных соединений, являющихся первыми продуктами окисления масла. Таким образом, они установили фотосенсибилизирующее действие анатазной двуокиси титана. Механизм процесса меления, по их данным, представляется в следующем виде.

В высохшей красочной пленке, содержащей двуокись титана, частицы двуокиси титана экранированы слоем высохшего масла. Этот слой масла поглощает ультрафиолетовые лучи и затрудняет диффузию кислорода к частицам двуокиси титана. Поэтому действие двуокиси титана в начальной стадии существования пленки сильно ослаблено. Фотохимическое разрушение верхнего слоя пленкообразователя, проявляющееся в поматовении поверхности красочной пленки, приводит к утончению масляной пленки на поверхности частиц двуокиси титана, а местами и к частичному обнажению их поверхности. Следствием этого процесса являются усиление фотосенсибилизирующего действия частиц двуокиси титана и облегчение

диффузии кислорода в пленку, в результате чего ускоряются окисление и разрушение красочной пленки и усиливается меление.

Гуревич на основании данных своих работ в НИИЛК объясняет процесс меления характером полимолекулярных лиосорбционных или сольватных оболочек, образующихся на пигментах, погруженных в пленкообразователь. Природа сил; вызывающих образование лиосорбционных оболочек, пока не выяснена. Эти оболочки могут быть сплошными или несплошными. Последние образуются в том случае, когда на поверхности частиц пигмента имеются углы или углубления, в которых адсорбируются пузырьки воздуха. Меление находится в прямой зависимости от характера лиосорбционных оболочек. В тех случаях, когда пленкообразователь создает на поверхности частиц пигмента сплошные оболочки, т. е. когда пигмент хорошо смачивается пленкообразователем, частицы пигмента прочно держатся в красочной пленке, которая получается атмосферостойкой и не мелит. В тех же случаях, когда лиосорбционная оболочка образуется не сплошной, т. е. когда пигмент плохо смачивается пленкообразователем, частицы пигмента слабо держатся в красочной пленке, пленка получается недостаточно атмосферостойкой и мелит. Меление протекает тем сильнее, чем больше разрывов на поверхности лиосорбционной оболочки.

В соответствии с различными взглядами на причины меления различны и методы, предлагаемые для борьбы с ним. Исследователи, считающие, что причина меления заключается в фотосенсибилизирующем действии пигмента (двуокиси титана), предлагают вводить в пигмент различные соли, ослабляющие его фотосенсибилизирующее действие. Гуревич в соответствии с его взглядом на зависимость меления от характера лиосорбционных оболочек рекомендует для ослабления меления применять такие пленкообразователи, которые образуют на частицах пигмента сплошные лиосорбционные оболочки, т. е. хорошо смачивают пигмент. Так, например, рядом экспериментов он доказал, что полимеризованное льняное масло лучше смачивает частицы двуокиси титана, чем сырое льняное масло и олифа. Смачивание полимеризованным льняным маслом тем совершеннее, чем сильнее степень полимеризации масла. Поэтому для получения красочных пленок, содержащих анатазную двуокись титана, он рекомендует применять в качестве пленкообразователя сильно полимеризованные масла. Такие пленки мелят значительно слабее. К ослаблению меления, по данным Гуревича, приводит и такая обработка красочной пасты, которая улучшает смачивание пигмента пленкообразователем. Улучшить смачивание пигмента пленкообразователем можно, подвергая красочную пасту прессованию под давлением $\sim$300 *кг/см*^{2} или выдерживая ее под вакуумом. В обоих случаях с поверхности частиц пигмента удаляются окклюдированные пузырьки воздуха, эти участки поверхности покрываются лиосорбционными оболоч-

ками, в результате чего смачивание улучшается, атмосферостойкость повышается и меление ослабляется.

Однако ни работы Гуревича, ни работы исследователей, считающих, что причина меления заключается в разрушении пленкообразователя красочной пленки, не являются исчерпывающими.

В настоящее время установлено, что на процесс меления большое влияние оказывает кристаллографическая форма частиц пигмента. Так, например, описанное выше явление меления лакокрасочных покрытий, содержащих в качестве пигмента двуокись титана, имеет место только в том случае, если частицы двуокиси титана имеют структуру анатаза (пирамиды тетрагональной системы). Если же прокаливанием или иным путем получить двуокись титана со структурой рутила (иглы тетрагональной системы), то такая двуокись титана в отличие от анатазной не мелит. Установлено также, что покрытия, содержащие в качестве пигмента цинковые белила, мелят только в том случае, если частицы цинковых белил имеют форму зернышек. Если же частицы цинковых белил имеют форму более или менее крупных игл, то меление или не имеет места совсем или происходит в незначительной степени. Поэтому в промышленности стремятся для лакокрасочных целей получать двуокись титана в форме рутила, а цинковые белила в форме возможно более крупных игл.

Для объяснения влияния кристаллографической формы пигмента на меление лакокрасочного покрытия можно предположить, что рутильная двуокись титана смачивается пленкообразователем лучше, чем анатазная, а игольчатые цинковые белила лучше, чем зернистые. Однако такое предположение экспериментально пока не подтверждено.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Знание только химического состава пигмента не дает еще возможности судить о его технических свойствах. Так, например, ультрамарины одного и того же химического состава могут быть совершенно различных оттенков; из двух литопонов одного химического состава один может быть совершенно белым, а другой иметь явно выраженный сероватый или желтоватый оттенок. Выше было указано, что одному составу свинцового крона соответствуют две кристаллические формы, из которых одна является пигментом более светлым, а другая — более темным, и т. д.

Однако в некоторых случаях, зная химический состав, можно решить вопрос о качестве пигмента. Известно, что высокие малярные свойства литопона, состоящего из ZnS и $BaSO_4$, зависят от присутствия в нем ZnS. Чем больше в литопоне ZnS, тем больше его укрывистость и интенсивность. Точно так же известно, что укрывистость свинцовых белил находится в зависимости от содержания в них CO_2.

Таким образом, зная содержание CO_2-в свинцовых белилах или ZnS в литопоне, можно до некоторой степени представить себе, как велика их укрывистость, но при этом никакого представления о чистоте цвета и других свойствах этих пигментов получить нельзя.

Пигменты, получаемые в результате переработки руд, могут содержать известь, гипс и растворимые в воде соли; последние почти всегда содержатся также в пигментах, изготовляемых в результате сложных химических процессов. Присутствие в пигментах извести и водорастворимых солей сильно снижает качество пигментов, так как известь омыляет масло, входящее в состав пленкообразователя, а водорастворимые соли могут вымываться из красочной пленки. В результате их вымывания в красочной пленке образуются очень мелкие пустоты, которые облегчают доступ атмосферных реагентов к окрашенному такой краской изделию и могут обусловить преждевременную его коррозию.

Некоторые из таких содержащихся в пигменте водорастворимых солей могут даже сами быть причиной ускоренной коррозии. Так, марс, изготовленный прокаливанием железного купороса, может содержать незначительные количества непрокаленного купороса, который является очень сильным корродирующим агентом. Поэтому до применения марсов необходимо проверять их химический состав и, в частности, содержание в них железного купороса, хотя такой анализ и не дает возможности судить о других свойствах этого пигмента, например об его укрывистости и др. Химический состав пигментов важно, однако, знать не только для суждения о качестве пигментов и о прочности и долговечности приготовленных с ними пленок, но и потому, что некоторые вещества, входящие в состав пигментов, оказывают вредное действие на человеческий организм.

Соединения мышьяка, ртути, меди и свинца, используемые в качестве исходного сырья при изготовлении некоторых пигментов, являются, безусловно, сильнодействующими ядами. Мышьяк служит для изготовления зеленого пигмента — швейнфуртской зелени, которая в настоящее время в СССР не изготовляется из-за ее ядовитости. Ртуть применяется для изготовления киноварей. Изобретение светопрочных ярко-красных красителей постепенно вытеснило ртуть как сырье для производства киновари, но соединениями ртути до сих пор пользуются для изготовления красок, которыми окрашивают подводные части судов; наличие в этих красках соединений ртути предохраняет судно от обрастания морской флорой и фауной.

Гораздо большее значение имеют соединения свинца, до сих пор являющиеся незаменимым сырьем для приготовления желтых и зеленых кронов, несмотря на открытие нового желтого пигмента — цинкового крона. Однако по своей прочности цинковые крона уступают свинцовым.

Соединения свинца очень ядовиты. Попадая с пылью на слизистую оболочку рта, они проникают в желудок, где под влиянием соляной кислоты переходят в раствор и всасываются в кровь. Легкая растворимость некоторых соединений свинца в воде и в соляной кислоте повышает их ядовитость для человеческого организма.

Законодательство всех стран предусматривает специальные ограничения при работе со свинцом и его соединениями. В СССР специальным постановлением выработка и применение свинцовых белил для широкого использования с 1934 г. запрещены.

Отравление свинцом может иметь место не только при изготовлении свинцовых пигментов, но и при применении их в виде тертых красок. Поэтому перед использованием пигмента или тертой краски они должны быть исследованы на содержание в них свинца. При наличии свинца работы следует производить с принятием особых мер предосторожности.

Несмотря на сильную ядовитость, пигменты, содержащие свинец, до сих пор не удалось полностью заменить другими — безвредными. Это объясняется тем, что пленки, содержащие свинцовые пигменты, обладают хорошей адгезией к стали, высокой укрывистостью и стойкостью к атмосферным воздействиям.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПИГМЕНТОВ

Общепринятой системы классификации пигментов до сих пор не существует. Это объясняется трудностью выбора признака, который можно было бы положить в основу классификации.

В классификации, предложенной Вагнером [18], за основу принято положение в периодической системе металла, входящего в состав пигмента.

Эта классификация оказалась совершенно несостоятельной, так как при объединении пигментов в группы по химическому признаку в одну группу попадают железная лазурь и зеленый кобальт, т. е. пигменты не только разного цвета, но и обладающие совершенно различными химическими и техническими свойствами; в группу меди — алюминиевая пудра и ультрамарин и т. д.

В другой классификации в основу положен цвет пигментов, как основной признак, характеризующий их качество. По этой классификации пигменты подразделяются на белые, черные, синие, желтые, зеленые и красные. Классификация пигментов только по цвету оказалась также неприемлемой, так как по этой классификации столь близкие по своим свойствам пигменты, как например различные окислы железа, попадают в разные группы. Точно так же в разные группы попадают и столь близкие по всем своим свойствам пигменты, как глет и сурик. Наряду с этим в одну группу попадают пигменты, совершенно различные по свойствам, как,

например, железная лазурь, ультрамарин и синий кобальт или желтый кадмий и свинцовый крон и т. д.

В более приемлемую систему пигменты располагаются, если за основу этой системы принять одновременно и цвет и химический состав.

По такой классификации пигменты можно разделить по цвету на две основные группы: ахроматические и хроматические. В группу *ахроматических* пигментов входят пигменты белые, черные и серые различной степени светлоты, в группу *хроматических* — все цветные. Каждая из этих основных групп делится также по цвету на подгруппы. Ахроматические пигменты подразделяются на белые, черные и серые, а хроматические — на две подгруппы: желтые, оранжевые, красные и зеленые, синие, фиолетовые. Внутри этих подгрупп пигменты различаются по химическому признаку — по хромофору, т. е. по атому или группе атомов, присутствием которых обусловлена окраска. По этой классификации пигменты располагаются в следующую систему:

Ахроматические пигменты

I. Белые пигменты

1. Цинковые белила.
2. Титановые белила.
3. Литопон и сульфопон.
4. Свинцовые белила.
5. Белые пигменты для водных связующих (бланфикс, мел, известь).

II. Черные пигменты

1. Сажи и черни.

III. Серые пигменты

1. Цинковая пыль.
2. Алюминиевая пудра.

Хроматические пигменты

I. Желтые, оранжевые, красные пигменты

1. Крона — хромовокислые пигменты с хромофором CrO_4^{2-} (желтый свинцовый крон, оранжевый свинцовый крон, красный свинцовый крон, свинцово-молибдатный крон, цинковый крон, стронциановая желтая и др.).
2. Кадмиевые и ртутные пигменты — сернистые и селенистые пигменты с хромофором S^{2-} и Se^{2-} (желтый кадмий, оранжевый кадмий, красный кадмий, киноварь).

3. Железоокисные пигменты с хромофором Fe^{2+} и Fe^{3+} (желтые, красные, коричневые и черные окислы железа).
4. Окислы свинца с хромофором Pb^{2+} (глет, сурик, субокс).

II. Зеленые, синие, фиолетовые пигменты

1. Хромовые пигменты с хромофором Cr^{3+} (окись хрома, изумрудная зелень).
2. Кобальтовые пигменты с хромофором Co^{2+} (зеленый, синий, фиолетовый кобальт и др).
3. Медные пигменты с хромофором Cu^{2+} (медянка, зелень Шееле, швейнфуртская зелень).
4. Марганцовые пигменты с хромофором Mn^{3-}, Mn^{5-}, Mn^{6-}.
5. Смешанные зеленые пигменты (свинцовые зелени, цинковые зелени).
6. Железная лазурь с хромофором $[Fe(CN)_6]^{4-}$.
7. Ультрамарин.

Органические красители

1. Пигментные красители.
2. Крапплаки.
3. Осажденные лаки.

Пигменты целевого назначения

1. Пигменты для термочувствительных красок.
2. Пигменты для светящихся красок.
3. Пигменты для необрастающих красок.

Литература к главам I, II

1. Г. Фестер, История химической техники, ГНТИ, Харьков, 1938, стр. 69.
2. В. Щавинский, Очерки по истории техники живописи и технологии красок в древней Руси, Соцэкгиз, 1935, стр. 8.
3. В. Георгиевский, Пигменты в полиграфии, Изд. «Искусство», 1952, стр. 229.
4. Б. Меншуткин, Жизнеописание Михаила Васильевича Ломоносова, Изд. АН СССР, 1947, стр. 134.
5. В. Кистяковский, Коррозия металлов и новейшие пути борьбы с ней, ГОНТИ, 1931.
6. Н. Изгарышев, Электрохимическая теория разрушения металлов, М., 1916.
7. А. Фрумкин, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, Изд. АН СССР, т. I, 1940.
8. Г. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946, стр. 12.
9. Н. Томашов, Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952, стр. 41.
10. Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металла, Металлургиздат, 1941, стр. 81.
11. В. Крениг, Коррозия металлов ГОНТИ, 1938, стр. 67.

12. Н. Нюберг, Курс цветоведения, Гизлегпром, 1932.
13. М. Гуревич, Цвет и его измерение, Изд. АН СССР, 1950.
14. Н. Федоров, Общее цветоведение, ГОНТИ, 1939.
15. Справочная книга оптика-механика, под ред. Л. Титова, ч. I, ОНТИ, 1936, стр. 548.
16. А. Ферсман, Цвета минералов, Изд. АН СССР, 1936, стр. 60.
17. Ф. Эфраим, Неорганическая химия, Госхимтехиздат, 1932, стр. 42.
18. Г. Вагнер, Красочные пигменты, Химтеорет, 1935, стр. 47, 104.
19. С. Якубович, М. Гольдберг, За лакокрасочную индустрию, № 1—2 (1932).
20. Р. Кириллова, За лакокрасочную индустрию, № 3, 42 (1933).
21. Я. Гуревич, А. Горель, За лакокрасочную индустрию, № 6, 19 (1934).
22. Я. Гуревич, За лакокрасочную индустрию, № 3, 34 (1934).
23. Я. Гуревич, М. Бережинская, Коллоид. ж., **V**, № 9, 807, 823 (1939).
24. W. Kaufmann, Deutsche Farbenztschr., № 2 (1956).
25. В. Георгиевский, Пигменты в полиграфии, Изд. «Искусство», 1952, стр. 88.
26. Н. Козулин, И. Горловский, Оборудование заводов лакокрасочной промышленности, Госхимиздат, 1959.
27. Я. Гуревич, А. Горель, За лакокрасочную индустрию, № 3—4, 27 (1932).
28. И. Сапгир, Н. Рассудова, Отчет НИИЛК № 6, 1932 г.
29. С. Якубович, Испытание лакокрасочных материалов и покрытий, Госхимиздат, 1952, стр. 99.
30. Krais, Z. ang. Chem., **24**, 1302 (1911); **30**, 299 (1917).
31. В. Киселев, А. Красновский, Бюлл. техники окраски, № 1 (1940).
32. А. Красновский, В. Киселев, ЖХП, **XVIII**, № 6 (1941).

БЕЛЫЕ ПИГМЕНТЫ

Глава III

ЦИНКОВЫЕ БЕЛИЛА

Окись цинка, применяемая в настоящее время в качестве пигмента, была известна уже в I в. н. э. Греки, получавшие окись цинка в виде побочного продукта при металлургических процессах, применяли ее как медицинское средство.

Идея использовать окись цинка в качестве пигмента принадлежит французу Куртуа и относится к 1770 г. Приблизительно к этому же времени относится и изготовление первых количеств нового пигмента. Однако промышленное производство цинковых белил начинается только в 1849 г., когда цинковые белила были предложены в живописи для замены свинцовых белил. До середины XIX в. был известен только один метод производства цинковых белил: окисление металлического цинка в газовой фазе.

Увеличение добычи цинковых руд с небольшим содержанием цинка привело в 1825 г. к разработке нового способа производства цинковых белил непосредственно из руд. Преимущество этого нового способа, разработанного Ветериллем, заключается в том, что он позволяет применять в качестве исходного сырья не металлический цинк, а обожженные цинковые руды или концентраты, а также различные цинксодержащие отходы, в которых цинка имеется от 15%.

Способ Ветерилля, получивший промышленное применение в 1853 г., в Европе широкого распространения не получил из-за отсутствия достаточного количества цинковых руд, не содержащих свинца.

В СССР цинковые белила производятся как из металлического цинка путем его возгонки и окисления, так и из цинковых руд. В последнее время начинает приобретать значение метод получения белил из цинкового купороса.

Состав, свойства и области применения

Цинковые белила по химическому составу представляют собою окись цинка ZnO, а по внешнему виду — это белый порошок, состоящий из частиц гексагональной системы размером 0,15—10 μ и более. Очень мелкие частицы имеют форму зернышек, а более крупные — форму игл или звездочек, образованных иглами. Величина и форма частиц зависят от условий технологического процесса. Низкая температура в окислительных колодцах и уравнительной камере, а также большая скорость суспензии образовавшейся окиси цинка на этих участках приводят, как правило, к быстрой кристаллизации окиси цинка с образованием мелких

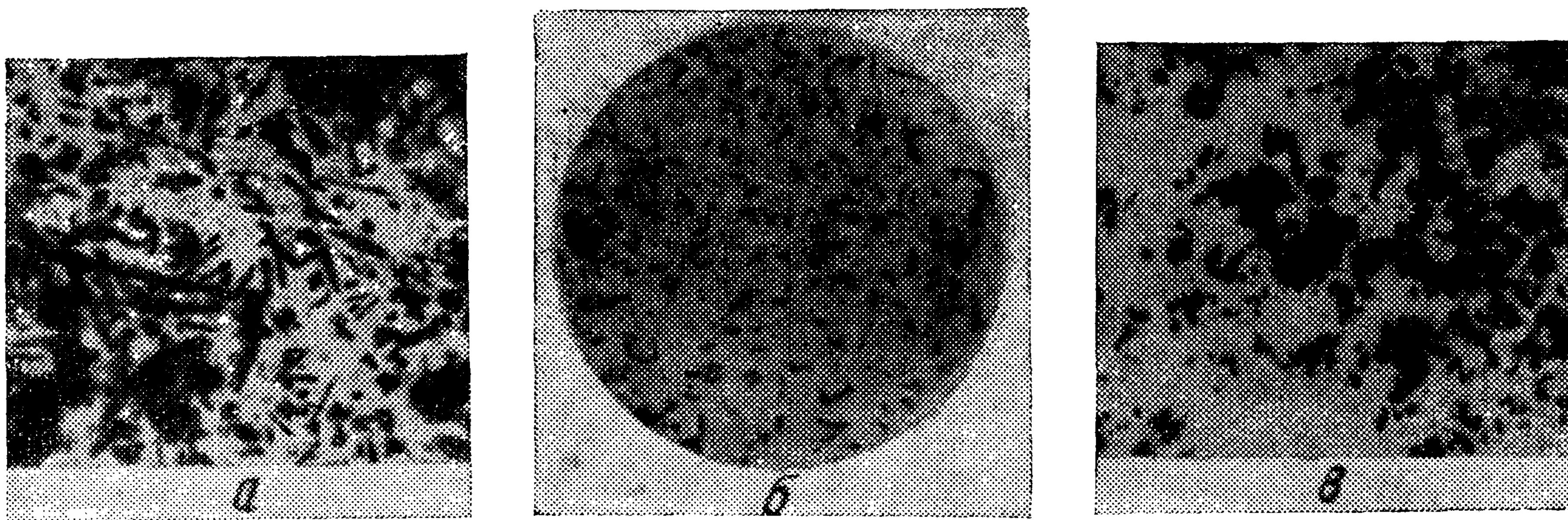


Рис. 30. Микроснимки частиц цинковых белил (× 5000):

а — крупнокристаллические (игольчатые), полученные муфельным способом; *б* — мелкокристаллические (игольчатые), полученные муфельным способом; *в* — зернистые, полученные способом Ветерилля.

частиц зернистой структуры, и, наоборот, высокая температура в окислительных колодцах и уравнительной камере при небольшой скорости суспензии образовавшейся окиси цинка вызывает образование крупных кристаллов игольчатой структуры или звездочек.

В настоящее время установлено, что форма и величина частиц цинковых белил оказывают очень большое влияние на их качество, определяя в первую очередь атмосферостойкость красок, содержащих цинковые белила, и способность цинковых белил вызывать меление красочной пленки. Мелкие частицы, зернистые и игольчатые, обладают способностью ускорять меление красочной пленки; с увеличением размера кристаллических частиц красочная пленка становится более атмосферостойкой и не мелит.

Величина частиц цинковых белил влияет также на их способность перетираться и на их укрывистость, но в этом случае с увеличением размеров частиц качество белил понижается: они хуже перетираются с пленкообразователем, и их укрывистость падает. Наилучшей укрывистостью обладают цинковые белила, величина частиц которых колеблется в пределах 0,25—0,20 μ. При увеличении и уменьшении размеров частиц укрывистость цинковых белил падает. На рис. 30, *а* показаны крупнокристаллические (игольча-

тые) частицы, полученные при муфельном способе производства, на рис. 30, *б* — мелкокристаллические (игольчатые) частицы, полученные тем же способом, и на рис. 30, *в* — зернистые частицы, полученные по способу Ветерилля.

Показатель преломления цинковых белил $n_D = 1{,}95 - 2{,}05$; уд. вес — 5,5; укрывистость 100 *г/см*²; маслоемкость 12—14.

Цвет цинковых белил, не содержащих примесей свинца и кадмия, чисто-белый; при нагревании белил он переходит в желтый, а при последующем охлаждении снова становится белым. В воде цинковые белила не растворяются, в кислотах и щелочах растворяются. При длительном стоянии на открытом воздухе они поглощают из воздуха углекислый газ и в заметных количествах превращаются в углекислый цинк.

Преимущество цинковых белил перед свинцовыми заключается в их безвредности и нечувствительности к сероводороду. Однако существующее представление об их полной безвредности следует считать преувеличенным, так как при действии кислого желудочного сока они образуют растворимые соли, не вполне индифферентные для человеческого организма. К недостаткам цинковых белил нужно отнести их недостаточную атмосферостойкость, а также способность каталитически действовать на ряд пигментов (цинковый крон, свинцовый крон, желтый кадмий, ультрамарин и др.), вызывая изменение их цвета.

Цинковые белила широко применяются в промышленности. Около 65% цинковых белил, производимых в СССР, потребляет лакокрасочная промышленность для производства масляных и эмалевых красок, 25% — резиновая промышленность, которая применяет их в качестве активатора при вулканизации резины, остальное используется в производстве спичек, в фармацевтической и других отраслях промышленности.

Химические основы процесса и способы производства

В зависимости от исходного сырья и схемы технологического процесса различают способы производства цинковых белил: сухие и мокрые. Для получения цинковых белил *сухим способом* цинк переводят в парообразное состояние, пары цинка окисляют и образовавшуюся окись цинка выделяют из суспензии ее в воздухе. По *мокрому способу* цинковые белила получают прокаливанием легко диссоциирующих соединений цинка, осажденных из водных растворов цинковых солей.

Сухие способы производства

Сухие способы производства цинковых белил делятся, в свою очередь, на две группы. К одной группе относятся способы, по которым пары цинка, подвергающиеся окислению, получаются испарением металла либо из обогреваемых муфелей, откуда и название

способа — *муфельный*, либо из вращающихся печей. Ко второй группе относятся способ Ветерилля и аналогичные ему, по которым пары цинка получаются не испарением металла, а восстановлением обожженных цинковых концентратов и отходов при температуре, значительно превышающей температуру кипения цинка. В этих условиях металлический цинк получается в виде паров, которые и подвергают окислению.

Муфельный способ. Сырьем для получения цинковых белил по муфельному способу служит металлический цинк. Это — металл синевато-серого цвета с сильным металлическим блеском и кристаллическим изломом. Его ат. вес 65,37; уд. вес 6,9—7,2; т. пл. 419,4°; т. кип. 930°; теплота пл. 29,9 *ккал*; теплота испарения 388 *ккал* (по другим данным 451 *ккал*) [1]. Нагретый выше 900° цинк сгорает зеленоватым пламенем в окись цинка. Металл, полученный металлургическим методом (марки не ниже Ц-3), содержит 98,7% цинка и до 1,3% примесей, состоящих из 1% свинца и до 0,2% кадмия. Металл, полученный электролитическим способом (марки Ц-0, Ц-1 и Ц-2), содержит до 99,9% цинка и не более 0,1% примесей. Содержание свинца в таком цинке не превышает 0,05% и кадмия 0,02% (ГОСТ 3640—47).

В СССР для производства цинковых белил муфельным способом обычно применяют металлургический цинк марки Ц-3 и для получения белил особо высокого качества (по цвету) — электролитический цинк марки Ц-0, Ц-1 и Ц-2. Применение цинка более низкого качества, чем Ц-3, вызывает понижение качества белил вследствие попадания в них окислов металлов, находящихся в цинке в качестве примесей. Применение плоскодонных муфелей дает возможность использовать в качестве сырья для производства цинковых белил цинк, содержащий до 4% примесей, цинковые ломы и даже гартцинк, содержащий цинка только 90%.

Муфельный способ производства цинковых белил состоит из двух стадий: испарения металлического цинка с последующим окислением его паров в окись и выделения образовавшихся белил из суспензии их в воздухе.

Испарение цинка и окисление его паров производят в печах специальной конструкции, в которых цинк испаряют из муфелей в бескислородной среде, а образовавшиеся пары цинка затем окисляют в окислительных колодцах печи в струе воздуха. Конструкция печи должна предохранять поверхность расплавленного цинка от окисления. Это имеет большое значение для производительности печи, так как чем чище поверхности цинка, тем больше его испаряется при прочих равных условиях.

Плавку и испарение цинка производят в муфелях, вделанных в печь. На большинстве заводов СССР муфель представляет собою полый цилиндр из огнеупорного материала (рис. 31). С одного конца муфель закрыт съемной круглой крышкой, другой его конец

имеет полукруглое отверстие, через которое в муфель загружают металлический цинк и из которого выходят пары цинка.

На некоторых заводах для испарения цинка применяют овальные муфели. Они имеют в сечении форму эллипса с горизонтально расположенной большой осью. Такая форма муфелей обеспечивает повышение производительности муфеля, так как увеличивает зеркало испарения цинка. Недостатком этих муфелей является их меньшая механическая прочность по сравнению с круглыми.

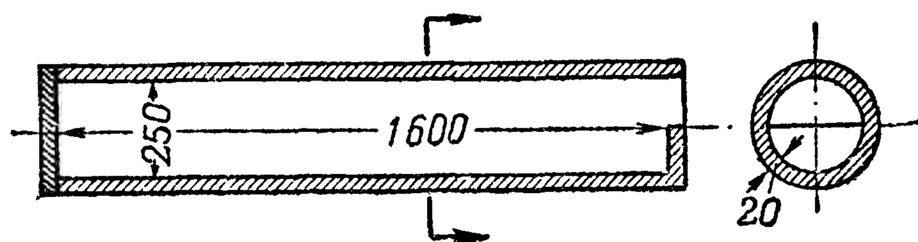


Рис. 31. Круглый муфель для производства цинковых белил.

На некоторых заводах для испарения цинка применяют также муфели с плоским дном (рис. 32). Основным преимуществом муфелей с плоским дном является постоянная величина зеркала испарения пока в муфеле есть цинк, в то время как в круглом муфеле зеркало испарения непрерывно уменьшается по мере испарения цинка. Поэтому в муфель с плоским дном цинк загружают только после полного испарения предыдущей загрузки, т. е. через каждые 10—12 час.; в круглые же муфели для сохранения постоянной величины зеркала испарения, а следовательно, и производительности цинк приходится загружать каждые 2 часа, хотя и меньшими количествами. Так как каждая загрузка цинка сопровождается охлаждением муфеля, то

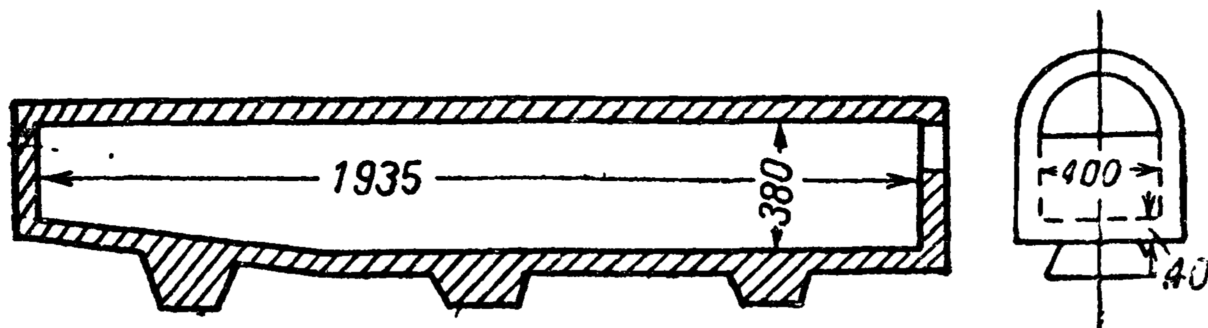


Рис. 32. Плоскодонный муфель для производства цинковых белил.

круглые муфели охлаждаются чаще, а поэтому и срок их службы меньше.

Второе преимущество муфелей с плоским дном заключается в возможности периодического удаления из них остатков высококипящих металлов, находящихся в цинке в виде примесей (свинец с т. кип. 1700°). Эти примеси удаляют из муфеля скребком после испарения каждой загрузки цинка. Для удаления из муфеля остатков высококипящих металлов снимают заднюю крышку муфеля, удаляют скребком расплавленный высококипящий металл, после чего муфель вновь загружают цинком, устанавливают на место крышку и обмазывают ее огнеупорной глиной. Периодическое удаление из муфеля с плоским дном остатков высококипящих металлов дает возможность, как было указано выше, применять для

производства цинковых белил цинк с содержанием примесей до 4% и даже гартцинк, содержащий 90% цинка, до 3% свинца и до 5% железа. Загрузка такого сырья в круглые муфели невозможна, так как их не подвергают периодической чистке и цинк в них загружают небольшими количествами по мере испарения содержимого муфеля. Упругость паров цинка и металлов, находящихся в нем в виде примесей, различна: при 975—1000° (температура, которая поддерживается в муфеле) упругость паров свинца равна примерно 1,5 *мм*, цинка 1,5 *атм* и кадмия ~6 *атм* [2]. Из-за различной упругости паров металлы в муфеле испаряются с различной скоростью — кадмий с наибольшей, а свинец с наименьшей, и поэтому при длительной работе круглого муфеля происходит обогащение расплавленного металла свинцом. Оно может стать столь значительным (до 20% свинца в металле), что свинец начинает испаряться в заметных количествах. В этом случае пары свинца окисляются вместе с парами цинка, и образовавшиеся окрашенные окислы свинца загрязняют белила. Поэтому для загрузки круглых муфелей можно применять только высшие сорта цинка с минимальным содержанием примесей (свинца).

Одним из недостатков муфелей с плоским дном является их меньшая прочность по сравнению с круглыми. Для повышения их прочности толщину стенок увеличивают до 25—35 *мм*, а дна — до 40 *мм*. Такое утолщение стенок и дна уменьшает их теплопроводность и снижает производительность муфеля. Вторым недостатком муфелей с плоским дном является сложность их конфигурации, вследствие чего их приходится готовить вручную, в то время как круглые муфели можно изготовлять более экономично механическим способом.

Некоторые зарубежные заводы применяют овальные муфели с вертикально расположенной большой осью (рис. 33). Загрузка таких муфелей производится так же, как и плоскодонных, с тыльной стороны, для чего задняя стенка делается, как и у плоскодонных муфелей, съемной. Пары цинка выходят через круглое отверстие в передней стенке муфеля. Эти муфели обладают многими достоинствами плоскодонных муфелей, но зеркало испарения цинка у них значительно меньше, чем у плоскодонных, и поэтому производительность их при прочих равных условиях меньше, чем плоскодонных.

Муфели для плавки и испарения цинка подвергаются одновременному воздействию высокой температуры, паров цинка и окиси цинка, и поэтому срок их службы непродолжителен. Изготовленный из хороших материалов муфель должен выдерживать до 20 дней работы. Практически же муфель работает на заводах вследствие форсировки печей от 2 до 7—10 дней.

Сырьем для изготовления муфелей служат огнеупорная глина и шамот. Шамот должен быть изготовлен обжигом той же глины, которая идет на формовку муфелей. Часть шамота иногда заменяют боем огнеупорных кирпичей разобранных печей и боем муфе-

лей. В обоих случаях ошлаковавшиеся участки должны быть тщательно удалены.

Состав смеси для изготовления муфелей колеблется в зависимости от качества глины и шамота; приближенно можно принять, что на 1 часть глины идет 1 часть шамота. Шамот должен быть измельчен и просеян через грохот с петлями в 1—2 *мм*. Глину с шамотом и водой тщательно перемешивают до получения совершенно однородной массы. Массу выдерживают несколько дней, в результате чего она становится пластичной, и затем из нее фор-

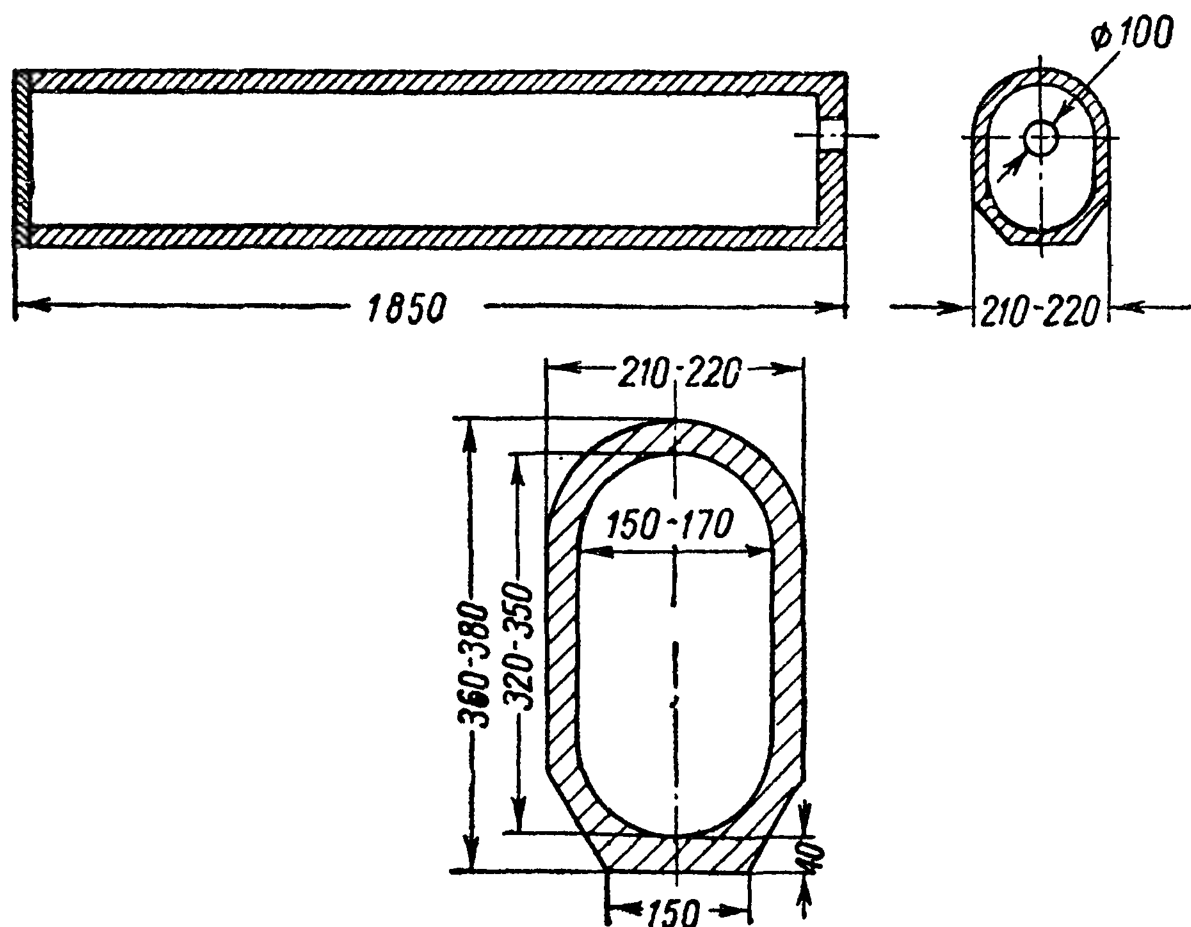


Рис. 33. Овальный муфель для производства цинковых белил.

муют муфели обычным способом — вручную или прессом. При ручном изготовлении особенно тщательно должны быть обработаны места соединения отдельных кусков глины. Для повышения теплопроводности массы к ней иногда прибавляют до 30% чешуйчатого графита. Однако повышение теплопроводности и производительности, обусловленное введением графита, незначительно и не оправдывает повышения стоимости муфелей. Интересным материалом для изготовления муфелей может быть силибид — огнеупорный материал, состоящий из 30% огнеупорной глины и 70% карборунда. Наряду с большой механической прочностью при высоких температурах силибид обладает и теплопроводностью большей, чем шамотная масса.

Оформованный муфель тщательно и осторожно просушивают в специальных сушилах при 20—40° в течение 2—3 недель. Сушку в течение 2 недель следует считать обязательной; увеличение продолжительности сушки муфелей удлиняет последующий срок их службы. Перед установкой в печь муфель в течение 12—20 час. прогревают до 700—800°. Нагретый муфель быстро переносят

в печь для получения белил. Чтобы во время переноски муфели не остывали, печь для обжига муфелей помещают рядом с печью для получения белил.

Для получения белил в одну печь в зависимости от конструкции устанавливают в один или два ряда 10—20 муфелей.

На рис. 34 изображена печь с 18 муфелями, расположенными в один ряд. В СССР применяют также печи, в которых муфели расположены в два ряда по 9 муфелей в каждом. Принципиальной разницы между этими двумя типами печей нет, но печи с расположением муфелей в один ряд удобнее обслуживать. В качестве топлива для обогрева печей можно применять уголь, газ или нефть. Чем выше температура в печи, тем выше производительность последней. Обычно в муфельном пространстве поддерживается температура 1300—1350°, а в муфеле 975—1000°. При такой температуре можно получить белил с одного муфеля до 45 *кг/час*.

Пуск печи после остановки, а тем более сложенной заново, следует производить очень осторожно, повышая температуру в печи тем медленнее, чем сильнее охлаждена печь. При неосторожном разогревании печи в ее кладке могут образоваться трещины, нарушающие тепловой режим. Когда температура в печи достигает примерно 800°, топку можно форсировать. По достижении внутри муфелей температуры 900° в них загружают через переднее полукруглое отверстие или с тыльной стороны разломанные по длине плитки цинка. Образовавшиеся в муфеле пары цинка выходят через отверстие в передней стенке в окислительный колодец, в котором они окисляются подогретым воздухом. Нагревание воздуха, подаваемого в окислительный колодец, производят, пропуская его через рекуператор или через специальные каналы, заложенные в кладке печи над сводом муфельного пространства. Такие каналы служат как для нагревания воздуха, подаваемого в окислительные колодцы, так и для охлаждения свода печи и предупреждения преждевременного его износа.

Нагревание печи, изображенной на рис. 34, производится газом, который для равномерности нагревания муфельного пространства подается с двух сторон — через 3 горелки с каждой стороны. При подаче топлива в печь с одной стороны, как это принято на многих заводах, добиться равномерного нагревания муфельного пространства обычно не удается: перепад температуры с одного конца муфельного пространства к другому может составить 100—150°. Воздух, необходимый для сжигания газа, подается в горелки подогретым либо в рекуператоре, либо в подогревателе со специальной топкой.

Продукты сгорания газа уходят в боров через колодец, находящийся в центре пода. Тепло отходящих газов используется либо в рекуператоре для нагревания воздуха, подаваемого в окислительные колодцы и горелки, либо для сушки муфелей, либо, наконец, для каких-нибудь иных целей.

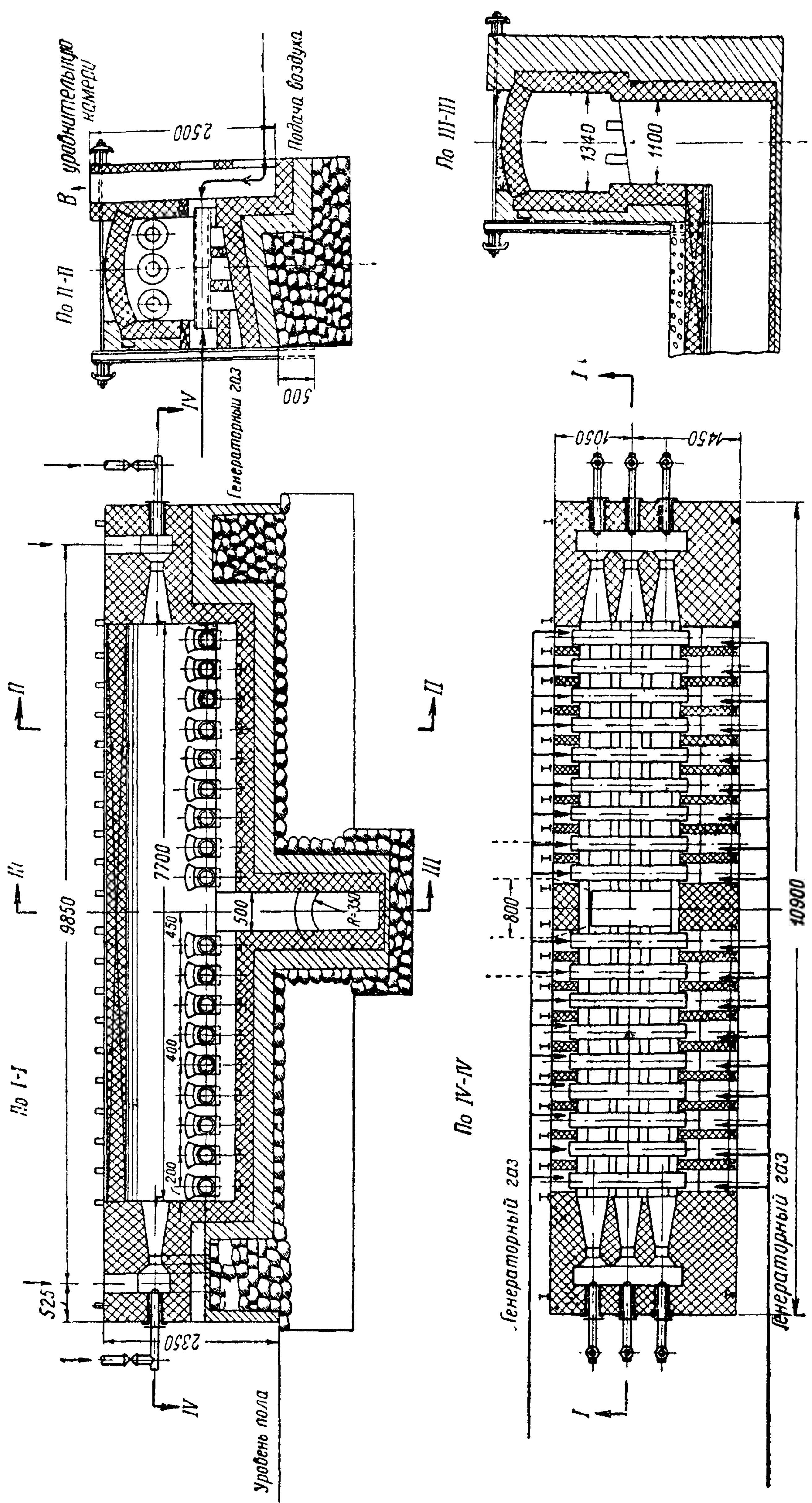


Рис. 34. Муфельная печь для производства цинковых белил.

По трубе, проходящей вдоль задней стенки печи, в каждый муфель подается тщательно очищенный генераторный газ. Газ, проходя в муфеле над расплавленным цинком, непрерывно уносит образовавшиеся пары цинка и тем самым ускоряет его испарение. Кроме того, вытесняя из муфеля воздух, генераторный газ предупреждает образование на поверхности расплавленного цинка слоя окиси, затрудняющего испарение цинка.

Содержание CO_2 в генераторном газе должно быть минимальным, так как CO_2 при высокой температуре может окислять цинк:



$$Zn + CO_2 \longrightarrow ZnO + CO + 20{,}1 \text{ ккал}$$

Цинковые пары, попадая в окислительный колодец, загораются. Часть образующейся окиси цинка осаждается на краях выходного отверстия муфеля (оно часто является и загрузочным), затрудняя выход паров цинка из муфеля. Белила, осевшие на краях отверстия, во время чистки отверстия падают на дно окислительного колодца, создавая потери производства. Количество тепла, выделяющегося при сгорании паров цинка у отверстия муфеля, настолько велико, что температура в окислительном колодце повышается до 1200°, в результате чего кирпичная кладка над отверстием муфеля разрушается.

Для уменьшения потерь и предупреждения разрушения кладки в печи, изображенной на рис. 34, предусмотрена подача генераторного газа не только в муфели, но и в окислительные колодцы под отверстия муфелей. Создаваемая около выходного отверстия муфеля атмосфера генераторного газа предупреждает окисление паров цинка около отверстия, уменьшая таким образом потери производства и предохраняя кладку печи от разрушения.

Очистка генераторного газа производится для удаления из него частиц сажи и капелек смолы, которые, попадая с газом в муфели и окислительные колодцы, могли бы загрязнить белила. Очистка газа заключается прежде всего в промывке его в скруббере водой. Промытый и охлажденный в скруббере газ подвергают дополнительной очистке в электрофильтрах, в которых газ проходит между электродами, несущими напряжение до 50 *кв*. Под действием электрического поля из газа выделяются последние следы смолы и капельки воды, унесенные из скруббера. Очищенный холодный газ перед подачей в муфели подогревают до 110—120°, для чего трубу, подводящую газ, прокладывают или над сводом печи или на пути прохождения отходящих газов.

На рис. 35 показана другая конструкция муфельной печи для получения цинковых белил из металлического цинка.

Эта печь обогревается также газом, который подается в нее по каналу, проходящему под подом муфельного пространства печи. Газ поступает в муфельное пространство через 8 пар щелей, расположенных между 16 муфелями. Такая подача газа обеспечивает равномерный обогрев всего муфельного пространства. Кроме

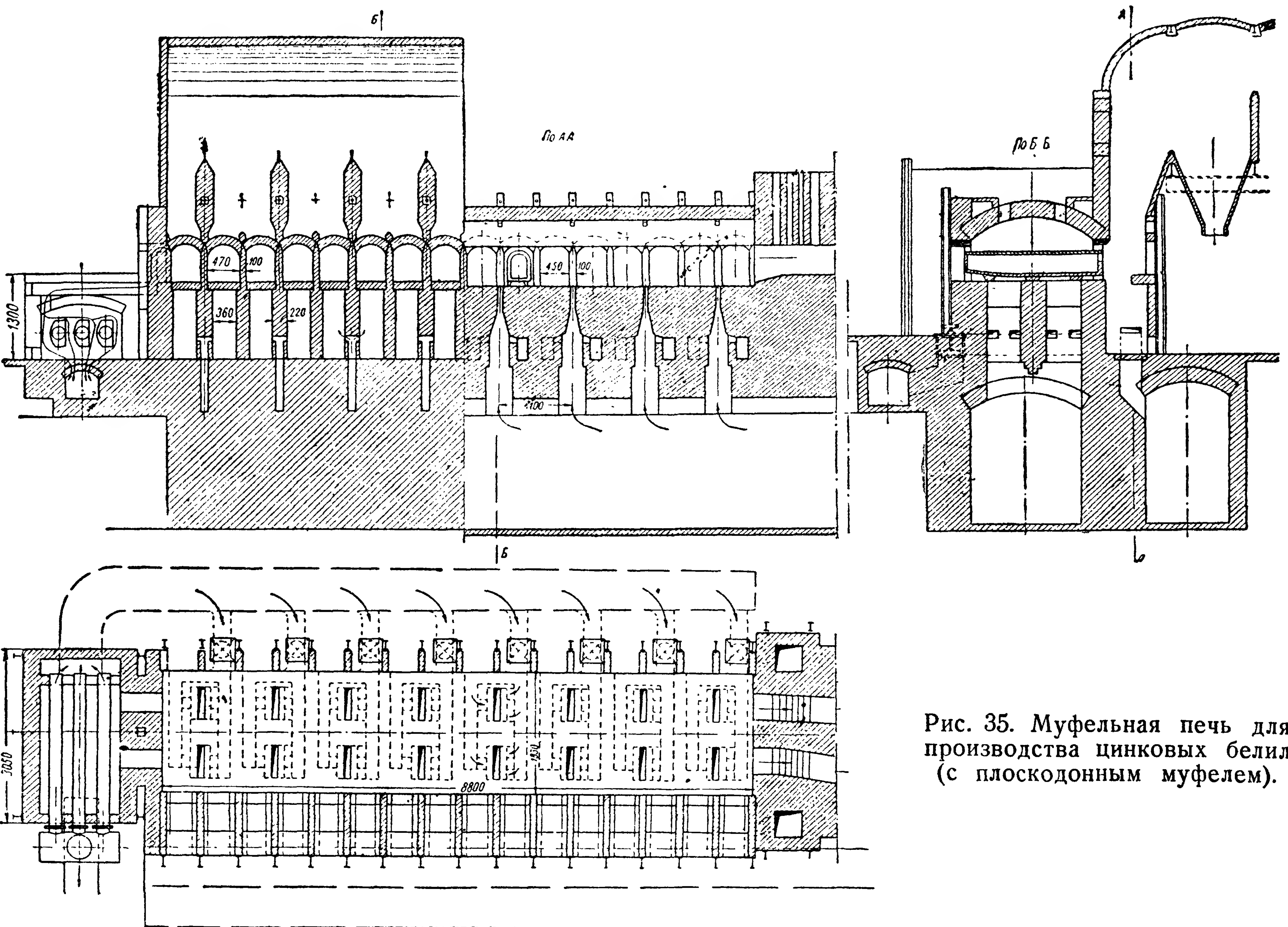


Рис. 35. Муфельная печь для производства цинковых белил (с плоскодонным муфелем).

того, при подаче газа в муфельное пространство через под остаются свободными торцовые стенки печи, к которым можно пристроить аппараты для использования отходящего тепла печи.

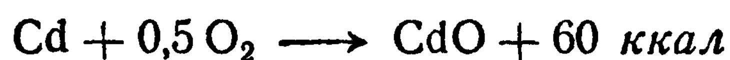
Печи такой конструкции занимают несколько бо̀льшие площади, но они обеспечивают совершенно равномерное обогревание всего муфельного пространства.

Реакция окисления паров цинка протекает экзотермично:



$$Zn + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow ZnO + 85{,}4\ \textit{ккал}$$

Кадмий и свинец, являющиеся обычными примесями металлического цинка, также испаряются и окисляются:



$$Cd + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow CdO + 60\ \textit{ккал}$$



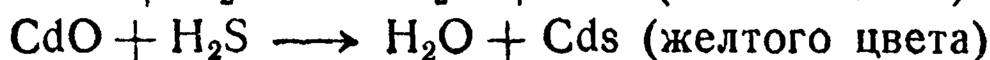
$$Pb + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow PbO + 52{,}9\ \textit{ккал}$$

Так как окислы свинца и кадмия окрашены, то их присутствие в белилах придает последним желтоватый оттенок, интенсивность которого зависит от количества этих окислов, попавших в белила.

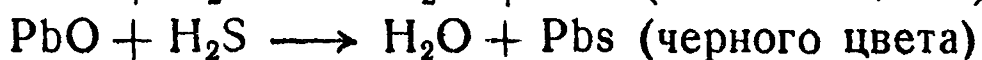
Присутствие в цинковых белилах окислов кадмия и свинца делает белила чувствительными к сероводороду:



$$ZnO + H_2S \longrightarrow H_2O + Zns\ \text{(белого цвета)}$$



$$CdO + H_2S \longrightarrow H_2O + Cds\ \text{(желтого цвета)}$$



$$PbO + H_2S \longrightarrow H_2O + Pbs\ \text{(черного цвета)}$$

Образовавшаяся в окислительном колодце суспензия белил собирается в общей для всех колодцев уравнительной камере *5* (рис. 36), расположенной рядом с печью. Каждый окислительный колодец *3* соединяется с уравнительной камерой отдельным коротким соединительным рукавом *4*. Соединительный рукав представляет собою выложенный из огнеупорного кирпича белилопровод, идущий от верхней части окислительного колодца к уравнительной камере. Перед уравнительной камерой соединительный рукав расширяется. В кармане, образованном расширением соединительного рукава, осаждаются неокислившиеся брызги металла и спекшиеся наиболее крупные частицы белил, унесенные воздушным потоком из окислительного колодца. Их периодически выгружают из карманов и применяют в качестве белил пониженного качества.

В уравнительной камере суспензия белил из всех окислительных колодцев перемешивается, в результате чего получается суспензия с температурой около 800° и содержанием белил 40 *г/м*³.

Уравнительная камера выложена из огнеупорного кирпича. Ее длина равна длине печи, а размеры ее в поперечном сечении 3 × 3 *м*. Внутри камеры имеются перегородки, обеспечивающие хорошее перемешивание суспензий белил из разных окислительных колодцев. Дно камеры состоит из ряда бункеров. Уравнительная камера монтируется рядом с печью; она поддерживается железной конструкцией на высоте 2 *м* от пола.

Так как уравнительная камера является сильно расширенным участком пути, по которому движется суспензия белил в воздухе,

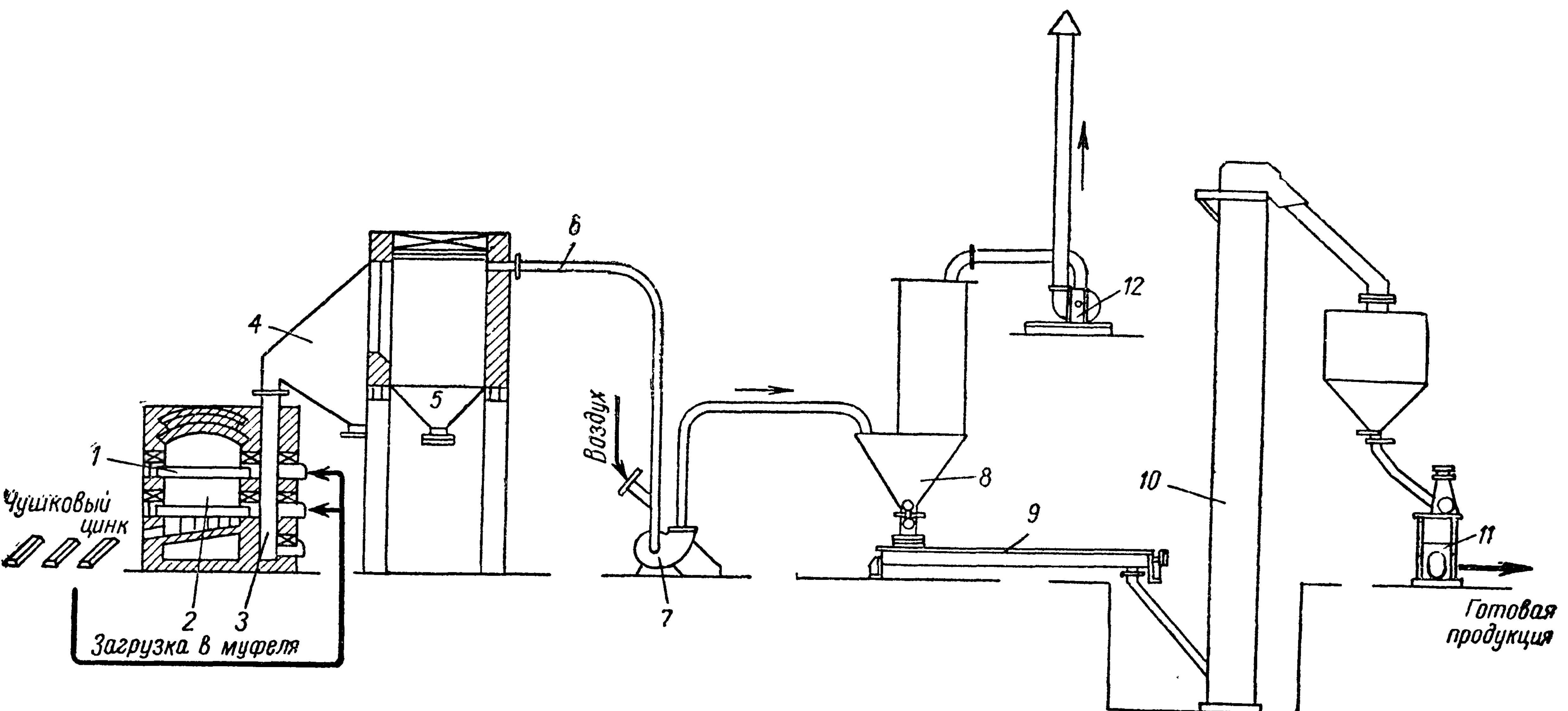


Рис. 36. Схема производства цинковых белил муфельным способом:

1 — муфель; *2* — муфельное пространство; *3* — окислительный колодец; *4* — соединительный рукав; *5* — уравнительная камера; *6* — белилопровод; *7* — эксгаустер; *8* — мешочный фильтр; *9* — шнек; *10* — элеватор; *11* — упаковочная машина; *12* — вентилятор вытяжной.

то скорость последней в уравнительной камере падает, в результате чего крупные частицы белил выпадают из воздушного потока и осаждаются в бункерах, откуда их периодически выгружают.

Из уравнительной камеры суспензия направляется для улавливания белил в систему рукавных или мешочных фильтров *8* с механическим автоматическим встряхиванием.

Железный белилопровод *6*, соединяющий уравнительную камеру с системой мешочных фильтров, служит также и для охлаждения суспензии белил. Охлаждение суспензии необходимо, так как воздух с температурой выше 100° может вызвать воспламенение ткани фильтров. Чтобы воздух, идущий по белилопроводу, успел до попадания в фильтры охладиться, белилопровод делают достаточно длинным и ведут его снаружи здания. Эксгаустер *7* засасывает нужное количество воздуха в окислительные колодцы и продвигает суспензию белил по белилопроводу. Для сокращения длины белилопровода в нем делают до эксгаустера окна, закрывающиеся задвижками. При открывании задвижек в окна засасывается холодный воздух, который разбавляет суспензию и тем самым охлаждает ее, но при этом увеличивается количество воздуха, прогоняемого через систему, а следовательно, увеличивается загрузка и число фильтров.

Охлажденная суспензия белил попадает в систему мешочных фильтров с механическим автоматическим встряхиванием (рис. 37). Система мешочных фильтров состоит из большого числа цилиндрических тканевых фильтров, присоединенных к белилопроводу. Фильтры присоединены к бункерам, в которые белила ссыпаются при встряхивании фильтров. При прохождении воздуха через ткань фильтра содержащиеся в воздухе частицы белил задерживаются, а воздух проходит сквозь ткань в металлический кожух фильтра и выбрасывается в атмосферу. Поверхность фильтров определяют из расчета 1 $м^2$ фильтрующей поверхности на 0,25—0,35 $м^3$ воздуха в минуту при ручном встряхивании [3] и на 0,8—1 $м^3$ воздуха при автоматическом встряхивании. Белила, осевшие на стенках фильтров, встряхиванием последних периодически сбрасывают в бункеры, откуда системой шнеков и элеватора их подают в бункер упаковочной машины.

Наиболее крупные частицы белил осаждаются, как было указано, в уравнительной камере, находящейся в начале уловительной системы. Вся остальная масса белил собирается в мешочных фильтрах без разделения на фракции (сорта), различающиеся дисперсностью и цветом.

На некоторых заводах принят другой способ улавливания цинковых белил, основанный не на фильтрации суспензии белил через мешочные фильтры, а на осаждении их в белилопроводе большого сечения (рис. 38). В этом способе белила из каждых 8 окислительных колодцев попадают в одну уравнительную камеру. Из каждой камеры белила попадают в два белилопровода. Железные белило-

проводы имеют прямоугольное сечение и снизу по всей длине пирамидообразные бункеры, в которых собираются осаждающиеся белила. Из бункеров белила периодически ссыпают в подставленные тележки. Для улавливания остатков белил, не осевших в белилопроводе, воздух после белилопровода пропускают через мешочные фильтры. При прохождении по белилопроводу воздух охлаждается за счет высокой теплопередачи железных стенок. Для дополнительного охлаждения воздуха до 100—110°, т. е. до температуры, при которой ткань фильтров не могла бы воспламениться, воздух перед

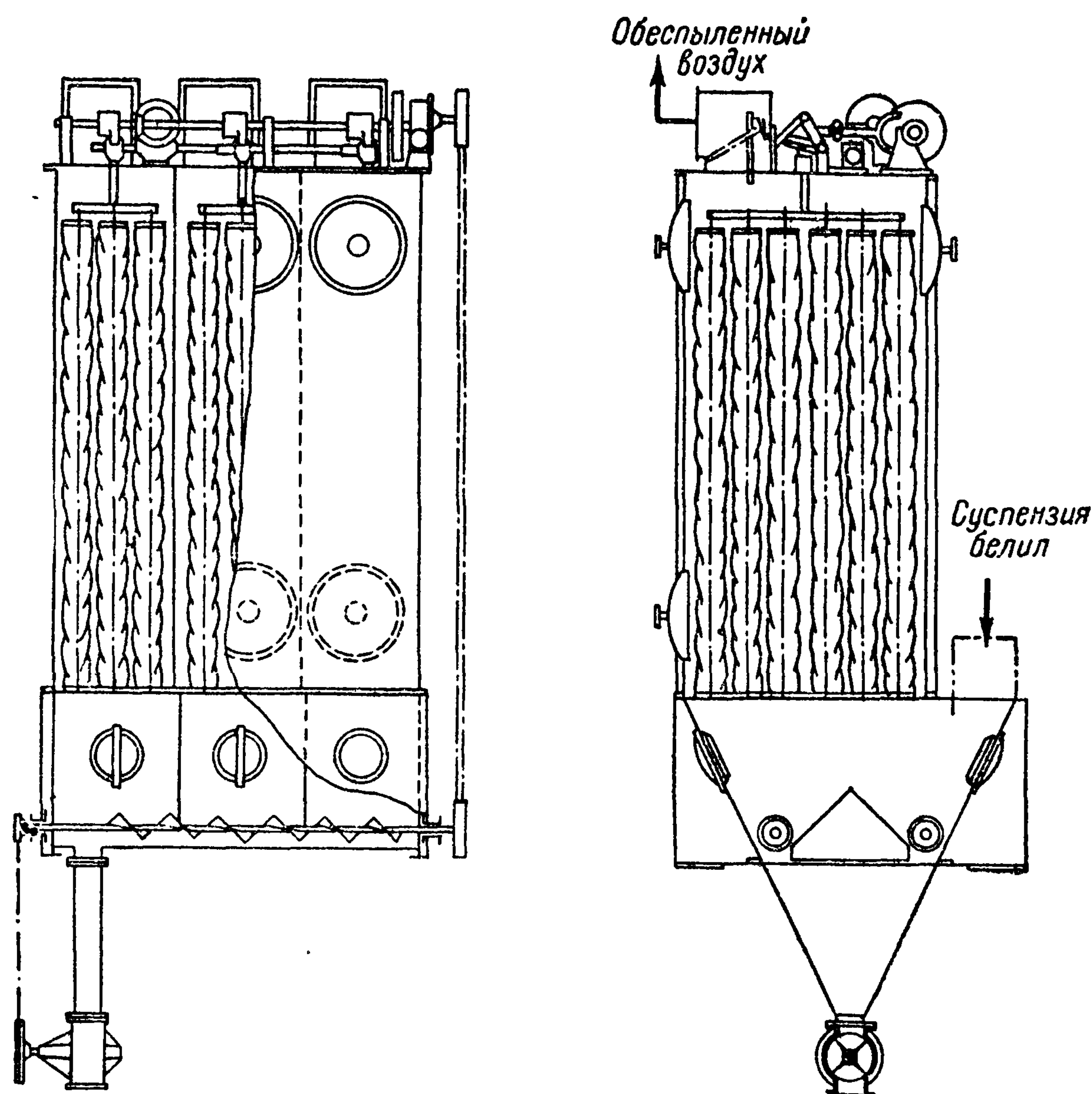


Рис. 37. Система мешочных фильтров с механическим встряхиванием.

фильтрами пропускают через трубчатый воздушный холодильник, состоящий из пучка железных оцинкованных труб, оканчивающихся сверху и снизу коллекторами. Летом, когда температура воздуха в помещении высока и холодильник не дает нужного эффекта, воздух из холодильника направляют, перекрыв соответствующие клапаны, во второй такой же холодильник, расположенный вне рабочего помещения. Второй холодильник дополнительно охлаждает воздух на 25—30°. Охлажденный воздух с остатками белил, не осевших в белилопроводе, поступает в мешочные фильтры. Конец белилопровода с мешочными фильтрами заключен в герметизированную камеру, в которой мощные вентиляторы поддерживают разрежение, обеспечивающее продвижение суспензии белил в воздухе от окислительных колодцев до конца уловительной системы и фильтрацию воздуха через фильтры.

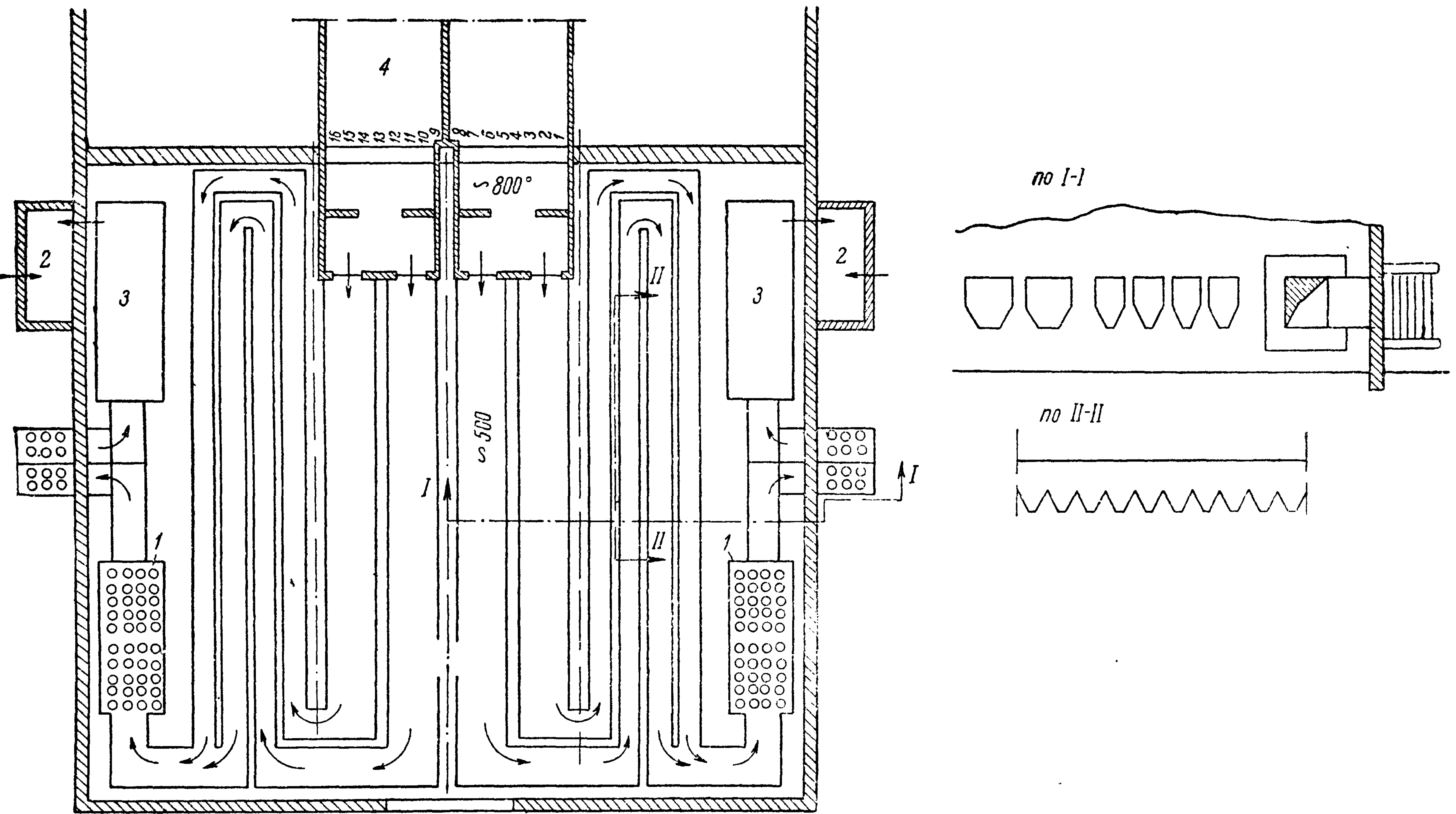


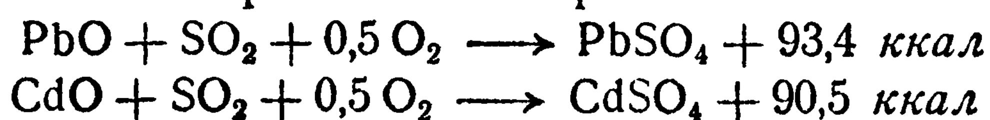
Рис. 38. Схема установки для улавливания цинковых белил:

1 — трубчатый холодильник; *2* — всасывающий вентилятор; *3* — мешочные фильтры; *4* — муфели.

При прохождении суспензии белил по такому белилопроводу в начальной его части осаждаются белила, состоящие из наиболее крупных частиц, а в конце — наиболее дисперсные белила, но содержащие окислы свинца и кадмия, и поэтому имеющие слабый желтоватый или буроватый оттенок. В средней части белилопровода осаждаются дисперсные белила белого цвета без всяких оттенков. Следовательно, такая система улавливания белил дает возможность получать отдельно по крайней мере три сорта, один из которых является очень высоким (из средней части белилопровода). При улавливании белил в мешочных фильтрах все сорта во время выгрузки перемешиваются элеваторами и шнеками и получается один средний, недостаточно высокий сорт. К недостаткам описанной выше системы следует отнести трудность механизации выгрузки белил из уловительной системы и большие производственные площади, занимаемые белилопроводом.

Для уничтожения случайного желтого оттенка белил, обусловленного присутствием в них окислов свинца и кадмия, белила, тщательно перемешанные с 0,003% серного цвета, иногда прокаливают в ретортах при 600—700°.

Определенных взглядов на процессы, протекающие при прокаливании цинковых белил с серой, не существует, но наиболее вероятно, что при прокаливании белил сера сгорает в SO_2, а сернистый газ, действуя в присутствии воздуха на окислы свинца и кадмия, переводит их в сернисто- и сернокислые соли белого цвета:



$$PbO + SO_2 + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 93{,}4 \text{ ккал}$$
$$CdO + SO_2 + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow CdSO_4 + 90{,}5 \text{ ккал}$$

В сернокислую соль сначала переходит окись свинца, а после нее окись кадмия. До перехода окислов свинца и кадмия в сернокислые соли сернистый газ на цинковые белила не действует, так как количество тепла, выделяемое при реакции образования сернокислого цинка, значительно меньше, чем при образовании сернокислых солей свинца и кадмия:



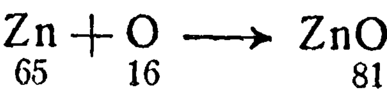
$$ZnO + SO_2 + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow ZnSO_4 + 74{,}8 \text{ ккал}$$

Присутствие в прокаленных белилах сернисто- и сернокислого цинка указывает на избыток серного цвета.

Прокаливание белил, которое не только уничтожает их желтый оттенок, но и изменяет их физическую структуру, ведут в ретортах, вделываемых или в специальную печь, или в торцовую часть муфельной печи. В последнем случае они обогреваются за счет отходящих газов.

Белила после прокаливания становятся плотнее: их насыпной вес увеличивается с 0,2 до 0,5. Изменение физической структуры белил является, по-видимому, следствием удаления из них воздуха, адсорбированного частицами белил. Для удаления из муфельных белил адсорбированного воздуха их иногда пропускают через стержневую мельницу.

Из уравнения получения цинковых белил



$$\underset{65}{Zn} + \underset{16}{O} \longrightarrow \underset{81}{ZnO}$$

следует, что для получения 1 *т* белил нужно 803 *кг* цинка. В заводских условиях это количество повышается вследствие расхода цинка на образование поддувальных отходов до 880 *кг* и выше. Количество поддувальных отходов и расход металлического цинка на 1 *т* цинковых белил на различных предприятиях неодинаковы. Они зависят от скорости воздушного потока в окислительных колодцах: чем эта скорость больше, тем большее количество поддувальных отходов уносится с товарными белилами и тем меньше потери цинка. Однако следует учитывать, что при слишком большой скорости суспензии белил в уловительной системе происходит очень быстрое охлаждение образующихся белил и, как было указано выше, кристаллизация их в виде мелких частиц, в результате чего белила получаются не атмосферостойкими. Кроме того, при очень большой скорости воздуха в окислительном колодце он уносит вместе с окисью цинка и мельчайшие капельки неокислившегося цинка, в результате чего в белилах появляется металлический цинк.

Качество цинковых белил, получаемых с применением круглых муфелей, зависит в значительной мере от качества исходного цинка, так как круглые муфели не подвергаются ежедневной чистке, и в них происходит накопление примесей, находящихся в цинке. При применении в качестве исходного сырья цинка высших марок содержание окиси цинка в цинковых белилах доходит до 99,5% при ничтожном содержании свинца и других примесей; при применении более низких марок цинка содержание окиси цинка в белилах падает до 99,0% и содержание примесей соответственно повышается.

ГОСТ 202—41 предусматривает 4 сорта муфельных цинковых белил, которые должны удовлетворять следующим требованиям:

	М-1	М-2	М-3	М-4
Содержание соединений цинка в пересчете на ZnO в сухом продукте в %, не менее	99,5	99,0	99,0	99,0
Содержание металлического цинка по качественной пробе в %, не более		Отсутствует		
Содержание соединений свинца в пересчете на PbO в %, не более	0,075	0,3	0,5	0,3
Содержание нерастворимого в соляной кислоте остатка в %, не более	0,008	0,015	0,1	0,03
Содержание растворимых в воде солей в %, не более	0,1	0,15	0,2	0,2
Потери при прокаливании в %, не более	0,3	0,3	0,5	0,5
Остаток при мокром просеве на сите с 10 000 *отв/см²* в %, не более	0,3	1,0	1,5	0,5
Укрывистость в пересчете на сухой пигмент в *г/м²*, не более	100	100	100	100

Получение белил на вращающихся печах. Для производства цинковых белил из металлического цинка наряду с муфельными печами применяют вращающиеся печи. Установка для получения

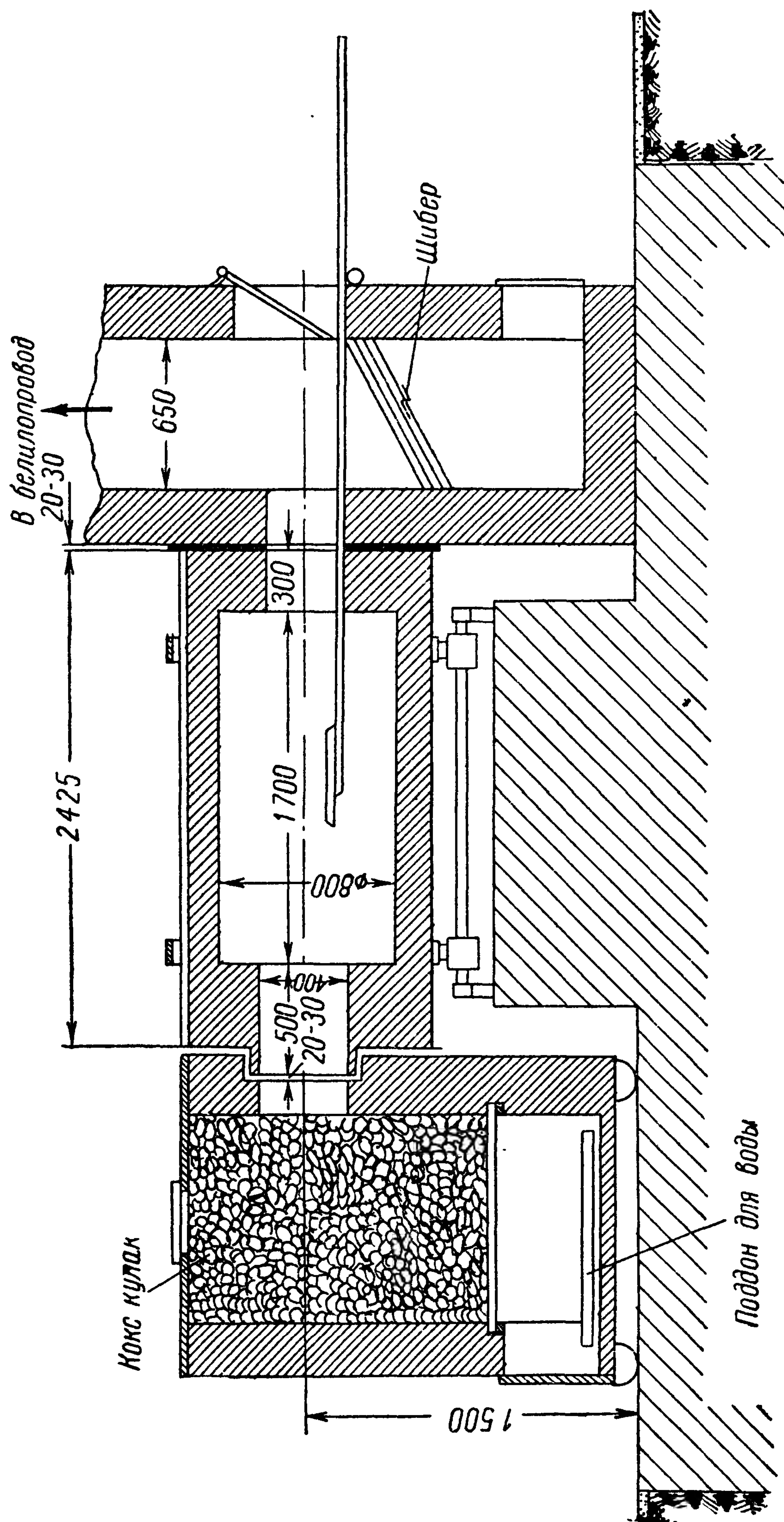


Рис. 39. Установка для производства цинковых белил на вращающейся печи.

цинковых белил на вращающейся печи состоит из самой печи, полугазовой топки или газовой горелки, окислительного колодца и уловительной системы (рис. 39). Для выделения белил из воздушной суспензии применяют уловительные системы такой же конструкции, как и при муфельном способе.

Вращающаяся печь представляет собою горизонтально расположенный металлический цилиндр, футерованный огнеупорным кирпичом. Внутренний диаметр футерованного цилиндра 800—1000 *мм*, его длина 1700—2300 *мм*. В торцовых стенках цилиндра имеются круглые отверстия диаметром 400 *мм*; одно из них служит для подачи газа из топки внутрь печи, а второе — для загрузки цинка и выхода его паров. Печь опирается двумя стальными бандажами на две пары роликов. Она приводится во вращение мотором через червячную передачу и делает 0,5—0,75 об/мин.

С одной стороны к печи примыкает передвигающаяся по рельсам полугазовая топка, а с другой — окислительный колодец. Топка представляет собою четырехугольную железную футерованную огнеупорным кирпичом шахту размером 1000 × 1000 *мм*. В шахте настланы колосники, на которых сжигают кокс. Под колосниками помещается поддон с водой. Испаряющаяся с поддона вода охлаждает колосники, после чего, действуя на раскаленный кокс, принимает участие в образовании газа. Сверху шахта закрыта крышкой, через которую по мере надобности засыпают кокс.

С другой стороны к печи примыкает четырехугольный футерованный огнеупорным кирпичом окислительный колодец размером 650 × 650 *мм*, в котором происходит окисление образовавшихся в печи паров цинка в окись. Воздух, необходимый для окисления паров цинка, поступает в окислительный колодец через отверстие, находящееся в нижней его части. Количество воздуха, поступающего в окислительный колодец, можно регулировать шибером. Образовавшаяся окись отсасывается, как и при муфельном способе производства, эксгаустером и направляется по белилопроводу в уловительную систему.

Зазор между топкой и печью должен быть 20—30 *мм*. Этот зазор при нагревании печи почти исчезает вследствие удлинения барабана. Генератор для получения газа иногда заменяют горелкой для сжигания газа, получаемого со стороны. Загрузка цинка в печь производится длинной металлической лопатой через отверстия окислительного колодца, находящиеся против отверстия в торцовой стенке печи. Отверстие, примыкающее к стенке печи, служит одновременно и для выхода паров цинка из печи в окислительный колодец.

Крупные спекшиеся частицы белил и брызги металла падают на дно окислительного колодца. Из этого колодца их периодически извлекают. Остальная масса образовавшихся белил попадает в белилопровод и улавливается так же, как и при муфельном способе производства.

Пуск печи начинается с ее нагревания до 950—1000°. Эта температура в печи поддерживается и во время ее эксплуатации. Для разогревания печи в топке разжигают кокс; воздух, необходимый для горения кокса, вдувают вентилятором под колосники. Продукты сгорания кокса и газ проходят через печь, нагревают ее,

затем попадают в окислительный колодец и через трубу, находящуюся у начала белилопровода, выбрасываются в атмосферу. В нагретую до 950—1000° печь загружают 1000—1100 *кг* металлического цинка. Расплавившийся цинк прилипает к футеровке вращающейся печи, в результате чего сильно увеличивается поверхность испарения цинка. Для возмещения испаряющегося цинка в печь каждые 3—4 мин. загружают одну плитку металлического цинка весом 20 *кг*. Таким образом, суточная загрузка цинка в печь составляет в зависимости от размеров печи от 8 до 10 *т*.

В печи во время ее работы поддерживается разрежение в пределах 1—3 *мм*. Такой уровень обеспечивает продвижение в окислительный колодец образовавшихся в печи паров цинка. При большем разрежении в печь засасывается через зазор между топкой и печью большое количество воздуха, который охлаждает футеровку печи и окисляет поверхностный слой расплавленного цинка, вследствие чего скорость испарения цинка падает.

В результате непрерывного испарения металлического цинка расплавленный металл в печи обогащается примесями (свинцом), кипящими при температуре, более высокой, чем сам цинк. Чтобы предупредить накопление больших количеств этих примесей и их испарение вместе с цинком, что могло бы привести к понижению качества белил, печь один раз в сутки останавливают на чистку. Для чистки печи прекращают загрузку в нее металла и испаряют весь находящийся в печи расплавленный цинк. После этого специальными шуровками сбивают со стенок печи накопившийся на них шлак, содержащий все примеси. Сбивку шлака и его удаление из печи производят без остановки барабана. Работа печи без загрузки продолжается всего около 3 час., из них в течение 2 час. 30 мин. испаряется находящийся в печи расплавленный цинк и около 30 мин. продолжается чистка барабана. Воздух рабочего помещения во время чистки барабана сильно загрязняется парами цинковых белил, так как на время чистки печи останавливают эксгаустер и открывают загрузочное отверстие в окислительном колодце.

Несмотря на ежесуточную чистку, на футеровке печи постепенно откладывается слой очень твердого сплава металлов с окисью цинка. В течение месяца толщина этого слоя, содержащего около 65% цинка, достигает 100 *мм*, в результате чего емкость печи сильно уменьшается. Для удаления образовавшегося сплава печь ежемесячно останавливают на 2 суток. Первые сутки печь остывает, после чего в течение 16 час. слой сплава сбивают зубилами. Печь после чистки разогревают в течение 8 час. и затем вновь загружают металлическим цинком.

К достоинствам такой установки для производства цинковых белил нужно отнести компактность, простоту конструкции, а также большую производительность вращающихся печей: печь с внутренним диаметром 1000 *мм* и длиной 2300 *мм* дает в сутки до 10 *т*

белил или 3000 *т* в год. Ежедневное удаление из вращающейся печи примесей цинка дает возможность применять в качестве исходного сырья цинк с содержанием свинца до 2%.

Потери цинка при работе на вращающихся печах значительно ниже, чем при работе на муфельных печах, и составляют всего 7—8%, поэтому расход цинка на 1 *т* белил составляет всего только 0,873 *т*, а топлива всего 80—90 *кг* в пересчете на условное.

Недостатками этого способа являются: сильное загрязнение атмосферы рабочих помещений во время чистки печи, трудоемкость чистки, а также необходимость ежемесячно останавливать печь для чистки на двое суток.

Цинковые белила, полученные во вращающихся печах, содержат: 99,5% ZnO; 0,36—0,38% PbO; 0,07% SO_4 и 0,01% Zn(мет.).

По литературным данным [5, 6], вращающиеся печи для производства цинковых белил применяются в Англии, Франции и США. В СССР вращающиеся печи установлены на заводе им. Менделеева, на заводе «Победа рабочих» и др.

Способ Ветерилля. Разработанный Ветериллем способ получения цинковых белил из обожженных цинковых концентратов и всевозможных цинковых отходов широко применяется в США. В Европе этот способ распространен менее широко из-за отсутствия цинковых руд, не содержащих свинца. В СССР цинковые белила получают по способу Ветерилля на ряде заводов. Способ Ветерилля дает возможность использовать в качестве сырья обожженные цинковые концентраты, не содержащие свинца, окисленные цинковые руды и всякие цинксодержащие отходы, например цинковую изгарь и т. п.

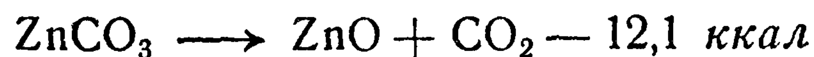
Обожженные цинковые концентраты, применямые в качестве основного сырья для получения белил по этому способу, получают обжигом концентратов сернистых руд:



$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2 + 227\ \textit{ккал}$$

В результате обжига получается продукт, содержащий до 70% цинка.

В качестве сырья для получения цинковых белил наряду с различными цинксодержащими отходами можно применять окисленную цинковую руду (смитсонит), содержащую цинк в виде углекислой соли $ZnCO_3$. В печах Ветерилля смитсонит при 300° разлагается с образованием окиси цинка:



$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2 - 12{,}1\ \textit{ккал}$$

Окись цинка, введенная в печь или образовавшаяся в печи в результате разложения смитсонита, восстанавливается при температуре около 1300° до металлического цинка, который при этой температуре может быть только в парообразном состоянии, так как он кипит при 930°. За счет избытка воздуха или CO_2 пары цинка окисляются в верхней части печи в окись цинка.

Процессы, протекающие при восстановлении окиси цинка в металлический цинк, были предметом многочисленных исследований, причем первоначально высказывалось предположение, что восстановление окиси цинка протекает по реакции


$$ZnO + C \longrightarrow Zn\,(пар) + CO - 56{,}4\ \textit{ккал}$$

а по более поздним данным:


$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO - 38{,}7\ \textit{ккал}$$

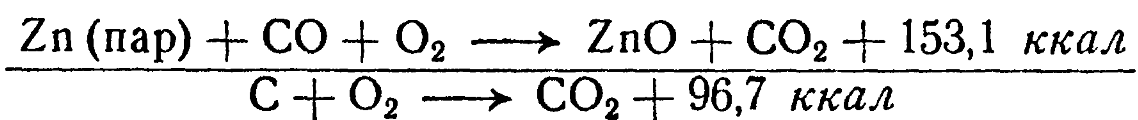

$$ZnO + CO \longrightarrow Zn\,(пар) + CO_2 - 17{,}7\ \textit{ккал}$$

Восстановление окиси цинка окисью углерода было подтверждено опытами, в которых уголь и окись цинка были помещены в отдельных лодочках в обогреваемую фарфоровую трубку. В этих условиях окись цинка восстанавливается и образующийся металлический цинк испаряется. Восстановление окиси цинка в этих условиях может произойти только за счет окиси углерода, образующейся при сгорании угля, находящегося во второй лодочке.

Таким образом, восстановление окиси цинка в процессе Ветерилля можно представить следующим образом: уголь, находящийся в шихте, сгорает с образованием окиси углерода, которая восстанавливает окись цинка до металла, окисляясь при этом в углекислый газ, а последний за счет углерода шихты снова восстанавливается в окись углерода. В соответствии с таким взглядом на процесс восстановления окиси цинка процессы, протекающие в печи Ветерилля, можно представить следующими уравнениями:


$$ZnO + CO \longrightarrow Zn\,(пар) + CO_2 - 17{,}7\ \textit{ккал}$$


$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO - 38{,}7\ \textit{ккал}$$


$$\frac{Zn\,(пар) + CO + O_2 \longrightarrow ZnO + CO_2 + 153{,}1\ \textit{ккал}}{C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 96{,}7\ \textit{ккал}}$$

Из суммарной реакции следует, что углерод расходуется только на горение, обеспечивающее нужную температуру в зоне реакции, и на образование окиси углерода, которая в качестве промежуточного продукта является восстановителем окиси цинка.

Образующийся в качестве промежуточного продукта углекислый газ может окислять парообразный металлический цинк в окись цинка:


$$Zn + CO_2 \longrightarrow ZnO + CO + 17{,}7\ \textit{ккал}$$

Поэтому реакция восстановления окиси цинка протекает полнее в условиях, при которых в зоне реакции находится минимальное количество углекислого газа. По данным Герасимова [4], равновесие обратимой реакции $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ над углем при

различных температурах наступает при следующих соотношениях CO_2 и CO:

Температура, °С	Содержание CO_2	Содержание CO	Температура, °С	Содержание CO_2	Содержание CO
600	0,702	0,298	800	0,092	0,908
650	0,562	0,438	850	0,043	0,957
700	0,384	0,616	900	0,021	0,979
750	0,188	0,812	950	0,010	0,990
			1000	0,005	0,995

При температурах ниже 1000° количество CO_2 в газовой смеси становится заметным, вследствие чего парообразный цинк окисляется за счет CO_2 в окись и реакция восстановления протекает не до конца. Поэтому реакцию восстановления окиси цинка следует вести при температуре не ниже 1000°. Практически процесс восстановления окиси цинка ведут при 1300°.

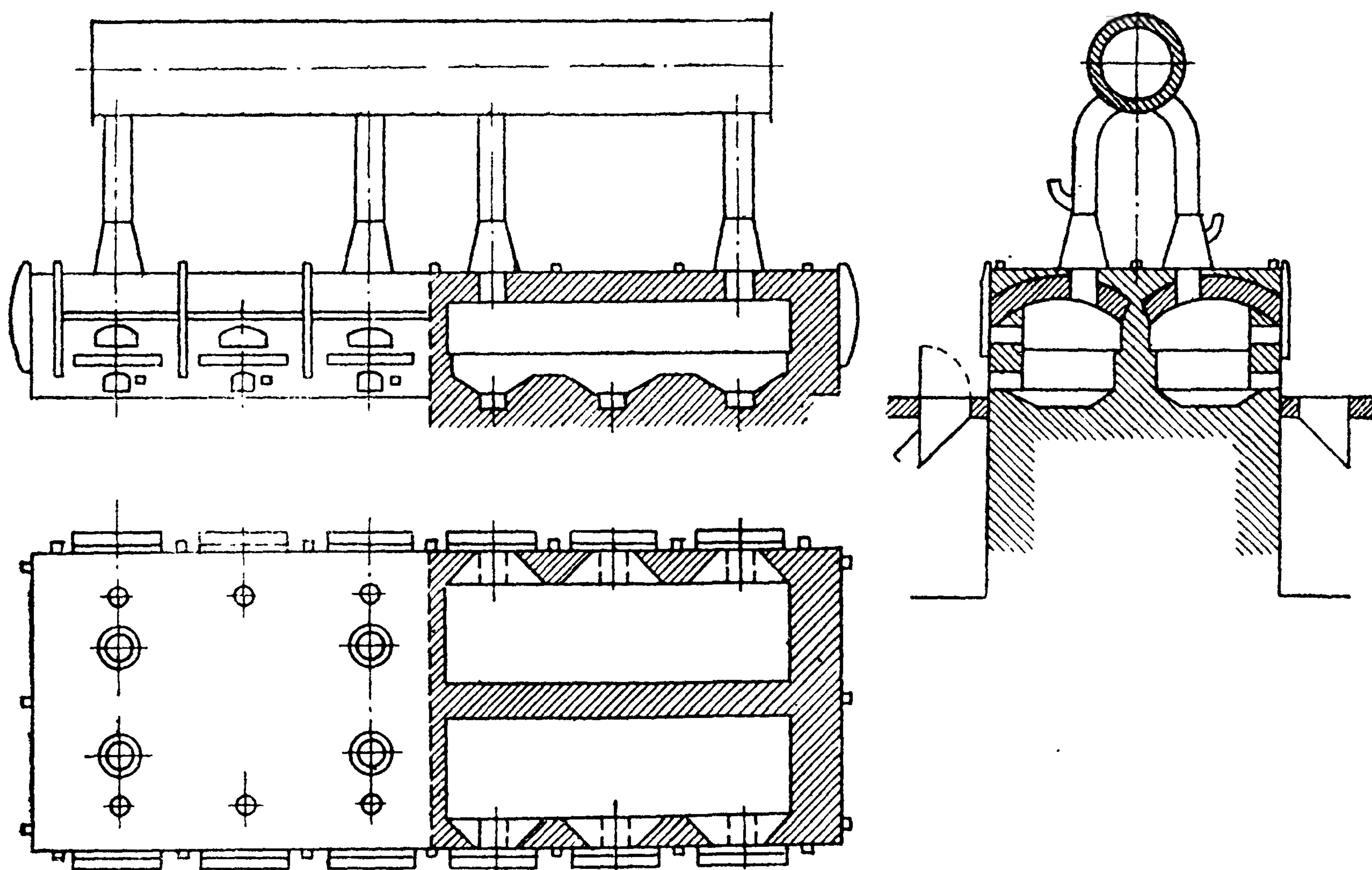


Рис. 40. Блок из четырех печей Ветерилля.

Печи Ветерилля обычно устанавливают блоками; в этом случае уменьшаются теплопотери через стенки печей, и на четыре печи, составляющие один блок, устанавливают один окислительный барабан. Изображенный на рис. 40 блок печей Ветерилля состоит из четырех печей с общей поверхностью пода 35 *м*². Под печей выстлан колосниками, через которые из поддувального пространства вдувается необходимый для процесса воздух. Над печами расположен окислительный барабан, выложенный огнеупорным кирпичом. В этом барабане заканчивается процесс окисления той части цинка, которая не окислилась в печах.

Для восстановления окиси цинка наиболее пригодны кокс или такие сорта антрацита, которые содержат минимальное количество летучих и серы. Если топливо содержит серу, то она сгорает в сернистый газ, который, соединяясь в присутствии воздуха с окисью цинка, образует сернокислый цинк. Присутствие последнего в белилах недопустимо, так как он хорошо растворяется в воде. В случае необходимости работать на топливе, содержащем серу, в шихту добавляют рассчитанное количество соединений свинца, который связывает сернистый газ в сернокислый свинец. Присутствие сернокислого свинца на качестве цинковых белил не отражается, так как сернокислый свинец в воде практически нерастворим и обладает высокой укрывистостью.

Применяемые для составления шихты антрацит или кокс должны быть тщательно отмыты от угольной пыли. Присутствие в шихте угольной пыли приводит к получению белил с сероватым оттенком, так как угольная пыль, не успевая полностью сгореть, попадает в белила. Чтобы предупредить попадание угольной пыли в белила, целесообразно применять брикетированное топливо.

Соотношение антрацита и руды в шихте устанавливается в зависимости от содержания цинка в руде. Чем больше цинка в руде, тем большее количество антрацита нужно ввести в шихту. На 1 *т* руды, содержащей 60% цинка, следует брать 0,8 *т* антрацита и, кроме того, на 1 *т* руды расходуется около 300 *кг* антрацита для создания на колосниках подушки. Тщательно перемешанную шихту увлажняют водой в количестве около 3% от веса руды.

Полный оборот печи продолжается 8 час. Процесс начинается с разогревания печи, для чего на поду печи разжигают антрацитовую подушку. Когда подушка разгорается, в печь через окна загружают шихту, распределяют ее ровным слоем по подушке и закрывают окна заслонками.

Разложение смитсонита с образованием окиси цинка происходит при температуре ниже 300°. Образовавшаяся окись цинка при 1300° восстанавливается в металлический цинк. При этой температуре восстановленный цинк может существовать только в парообразном состоянии. Поднимаясь в верхнюю часть печи, пары цинка окисляются за счет избытка в печи кислорода.

Продукты сгорания топлива вместе с образовавшейся окисью цинка эксгаустером выносятся из печи через особые трубы в окислительный барабан, в котором, как было сказано, происходит окисление цинковых паров, не окислившихся в печи. Из окислительного барабана продукты сгорания топлива вместе с цинковыми белилами попадают в верхний сборный барабан, после чего они проходят такую же систему труб для охлаждения и мешочные фильтры, как и в производстве белил по муфельному способу.

Процесс восстановления окиси цинка начинается через 1,5 часа после пуска печи и заканчивается за 1,5 часа до выгреба шлака,

т. е. продолжается около 5 час. Процесс Ветерилля позволяет извлечь из руды 80—90% цинка.

Остающийся после процесса шлак содержит 5—6% металлического цинка независимо от содержания цинка в исходном сырье.

Обслуживание описанных печей Ветерилля, и в частности загрузка в них шихты и выгрузка шлака, связано с применением тяжелого физического труда. От этого недостатка свободны применяемые теперь печи Ветерилля с механическими колосниковыми решетками. Печи с механическими решетками устанавливают также блоками. Такой блок состоит из 10—12 печей, установленных в один ряд, и представляет собою (рис. 41) перекрытый сводом тоннель, по поду которого движется колосниковая

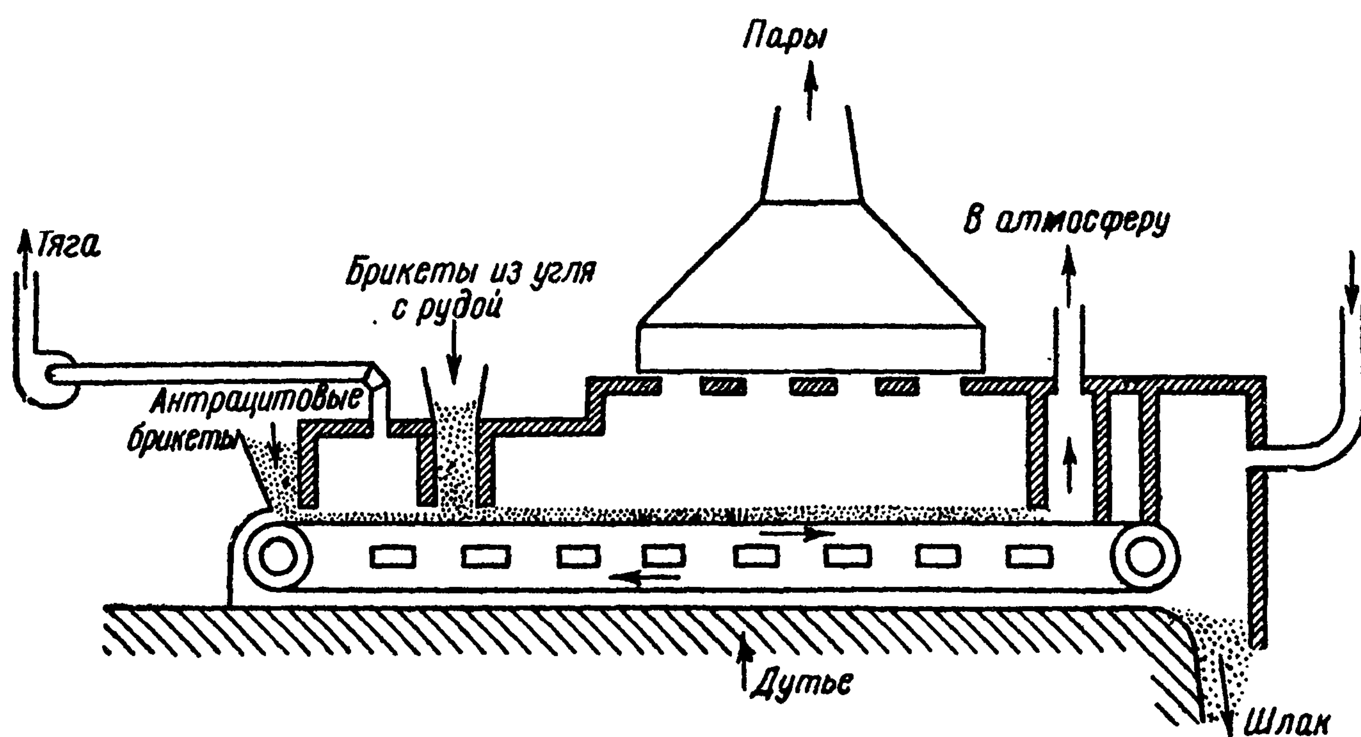


Рис. 41. Блок печей Ветерилля с механической решеткой.

решетка. Из бункера, расположенного на одном краю блока, на колосники загружают слоем в 20 *см* антрацитовые брикеты. Движением решетки антрацит подвигается в зону горения, где он загорается, вследствие чего температура на этом участке держится на уровне 1200—1300°. При дальнейшем движении колосников горящий антрацит проходит под бункером, из которого на антрацит насыпается слой брикетов толщиной 18—20 *см*. Брикеты состоят из 20% антрацита и 80% руды, содержащей цинка от 15 до 75%. В брикеты при изготовлении добавляют для прочности сульфитный щелок. Из-за добавки щелока брикеты не образуют пыли, и поэтому цвет белил получается более чистым. Воздух, необходимый для горения антрацита и окисления паров цинка, подается вентилятором снизу через колосниковую решетку. Образовавшаяся окись цинка отсасывается эксгаустером через отверстие в своде печи и направляется дальше в обычную уловительную систему, а шлак выносится из печи колосниковой решеткой.

В СССР по ГОСТ 202—41 различают четыре марки ветерильных белил, которые должны удовлетворять следующим требованиям:

	В-1	В-2	В-3	В-4
Содержание соединений цинка в пересчете на ZnO в сухом продукте в %, не менее	95,0	92,0	83,0	75,0
Содержание соединений свинца в пересчете на PbO в %, не более	3,0	6,0	12,0	22,0
Содержание солей серной кислоты в пересчете на SO_3 в %, не менее	0,5	1,0	1,7	2,5
Содержание нерастворимого в соляной кислоте остатка в %, не более	0,005	0,1	0,1	0,1
Содержание водорастворимых солей в %, не более	1,0	1,0	1,5	1,8
Содержание хлора в %, не более	0,15	0,15	0,3	0,5
Содержание соединений мышьяка в пересчете на As_2O_3 в %, не более	0,1	0,1	0,1	0,1
Остаток при мокром просеве на сите с 10 000 *отв/см*^{2} в %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5
Укрывистость в пересчете на сухой пигмент в *г/м*^{2}, не более	110	110	110	110

На установках, перерабатывающих обожженные концентраты, содержащие незначительное количество свинца, можно получать белила, содержащие: до 98,5% ZnO; 0,5% $ZnSO_4$ и 1,5% $PbSO_4$.

Для производства цинковых белил из концентратов можно применять и иные способы. Ниже описывается один из них [5]. Этот способ основан на тех же химических реакциях, что и способ Ветерилля, и отличается от последнего только конструкцией печи для восстановления обожженных концентратов и сжигания цинковых паров.

Для получения белил по этому способу смесь обожженных цинковых концентратов с содержанием серы ниже 1% или другого цинксодержащего сырья подвергают агломерирующему обжигу с коксом, в результате которого получается агломерат, содержащий около 60% Zn, 8—9% SiO_2 и 9% Fe. Агломерат загружается в вертикальную электрическую печь сопротивления. Образовавшиеся в печи белила улавливаются такими же методами, как и в других способах.

Печь для обжига состоит из нескольких положенных одна на другую круглых царг (рис. 42). Через верхнюю и нижнюю царги в печь входят по три электрода. Электроды верхней и нижней царг присоединены к клеммам источника однофазного тока. Расстояние между верхними и нижними электродами зависит от размеров печи и равно приблизительно 8 *м*. На этом расстоянии на четырех разных уровнях в царгах имеется по три отверстия, открывающиеся в три вертикальных коллектора. Через эти отверстия в коллекторы попадают пары цинка, образовавшиеся в печи в результате восстановления цинксодержащего сырья.

Загрузка шихты в печь производится через крышку, закрывающую верхнюю царгу, а образовавшийся шлак по мере выгорания

шихты опускается в нижнюю царгу. Коническая вращающаяся колосниковая решетка, находящаяся под нижней царгой, измельчает шлак и удаляет его из печи.

Агломерат, заполняющий печь, создает сопротивление току, позволяющее поддерживать в печи температуру на уровне 1200°. Кокс, находящийся в агломерате, восстанавливает окись цинка до металла, который при этой температуре может существовать только в парообразном состоянии.

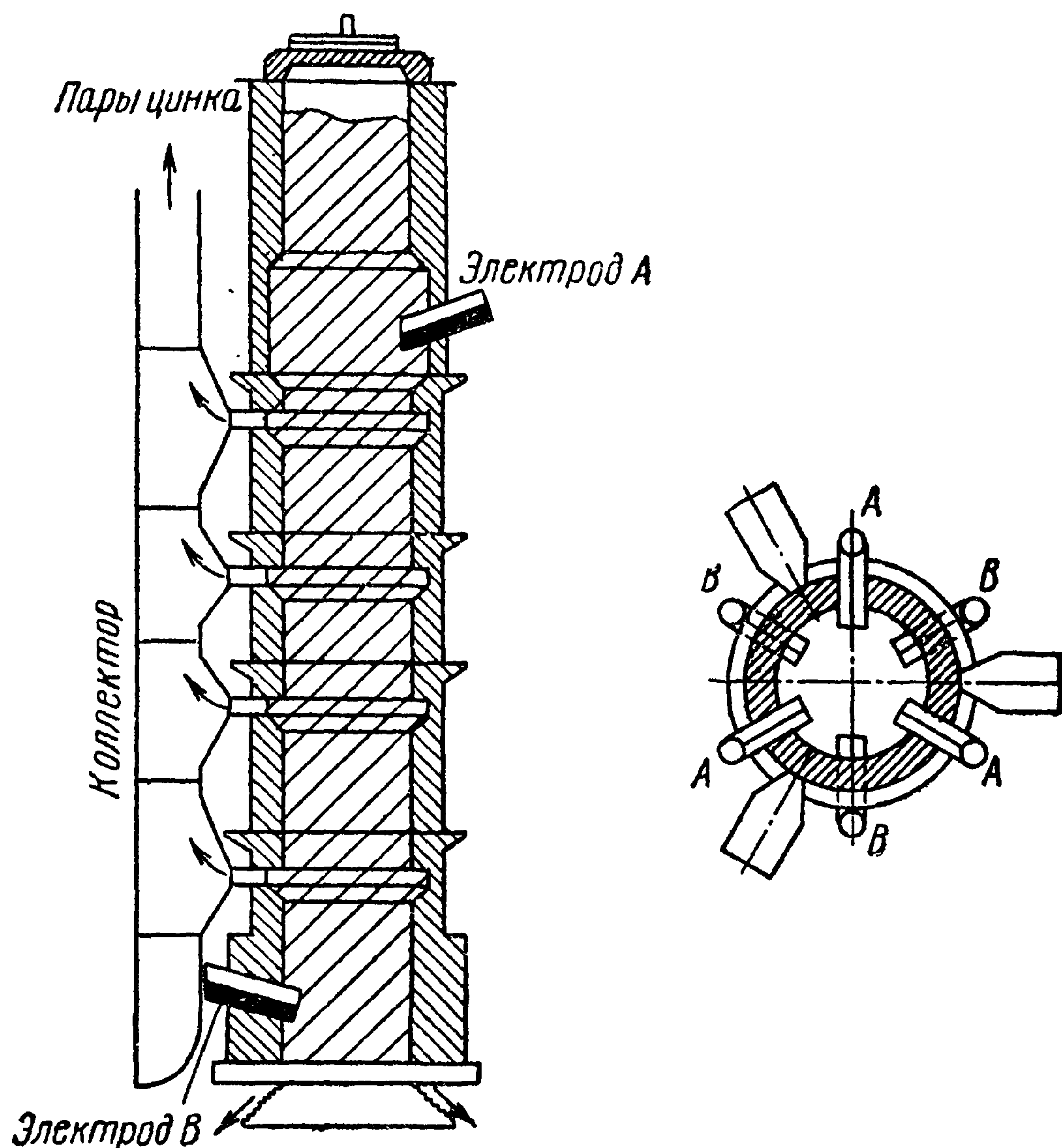


Рис. 42. Вертикальная электропечь.

Нагретый воздух, просасываемый эксгаустером через коллекторы, окисляет пары цинка в окись, которая выносится струей воздуха из коллекторов и затем улавливается обычными способами в мешочных фильтрах.

Описанная выше печь перерабатывает в сутки 30—33 *т* шихты, т. е. дает в сутки до 20 *т* белил, содержащих 0,3—0,5% свинца.

Мокрые способы производства

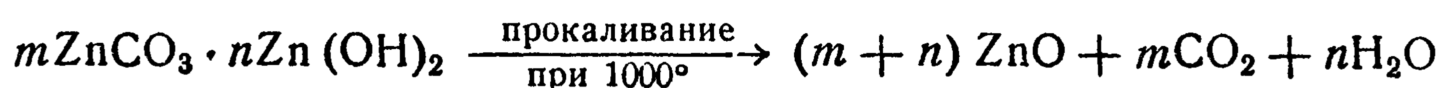
Мокрые способы производства цинковых белил заключаются, как уже было указано, в прокаливании легко диссоциирующих соединений цинка, осажденных или выкристаллизованных из соответствующих растворов. Промышленного применения мокрые способы в настоящее время еще не имеют, но они представляют для промышленности перспективный интерес, так как дают возможность

использовать в качестве сырья, так же как и способ Ветерилля, различные цинксодержащие руды и отходы.

Преимущество мокрых способов получения цинковых белил заключается в возможности получать из цинковых отходов чистые белила, не содержащие примесей, так как растворы, из которых осаждаются прокаливаемые соединения цинка, могут быть подвергнуты любой степени очистки. Недостаток этих методов заключается в сложности технологических процессов.

Мокрые способы производства цинковых белил в течение ряда лет изучались в Научно-исследовательском институте лаков и красок (НИИЛК) Богоявленским, Рискиным, Давидовской и другими исследователями.

По данным этих исследователей, цинковые белила можно получать прокаливанием основной углекислой соли цинка, осажденной из аммиачного раствора цинка. Аммиачный раствор цинка получается обработкой цинкового сырья аммиаком. Добавка к раствору аммиака определенного количества углекислого аммония ускоряет растворение цинка и улучшает его растворимость. При продувании через профильтрованный аммиачный раствор цинка воздуха, нагретого до 80°, аммиак отгоняется и в осадок выпадает основной углекислый цинк состава $m\mathrm{ZnCO_3} \cdot n\mathrm{Zn(OH)_2}$. Выпавшая в осадок основная углекислая соль после фильтрации и сушки превращается прокаливанием в течение часа при 1000° в цинковые белила:



$$m\mathrm{ZnCO_3} \cdot n\mathrm{Zn(OH)_2} \xrightarrow[\text{при } 1000^\circ]{\text{прокаливание}} (m+n)\,\mathrm{ZnO} + m\mathrm{CO_2} + n\mathrm{H_2O}$$

Полученные этим способом белила по укрывистости, маслоемкости и интенсивности несколько уступают муфельным белилам, цвет их желтоватый даже при очень чистом исходном сырье, но атмосферостойкость их выше, чем у белил, получаемых другими способами.

Желтоватый цвет этих белил, по данным работ НИИЛК, зависит от перехода в аммиачный раствор цинка из исходного сырья незначительных количеств железа, которое выпадает затем в осадок вместе с основным углекислым цинком. Этих незначительных количеств железа достаточно, чтобы образующиеся при прокаливании осадка цинковые белила окрасились в желтоватый цвет. Для получения белил чисто-белого цвета в работе НИИЛК рекомендуется или прокаливать исходное сырье, чтобы перевести железо в окись, совершенно нерастворимую в аммиаке, или производить фракционированное осаждение основной углекислой соли цинка и применять для производства белил только фракцию, не содержащую железа.

По другому способу основную углекислую соль цинка можно получать, действуя содой на очищенный раствор сернокислого цинка. Для получения сернокислого цинка цинковое сырье обрабатывают серной кислотой. Полученный раствор сернокислого цинка

фильтруют для удаления нерастворившихся примесей, после чего прозрачный раствор подвергают химической очистке для удаления железа и тяжелых металлов. Подробно очистка цинкового купороса описана на стр. 214.

При действии на раствор сернокислого цинка бикарбонатом натрия в осадок выпадает углекислый цинк

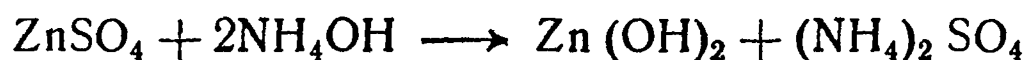


$$ZnSO_4 + 2NaHCO_3 \longrightarrow ZnCO_3 + Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

а при действии углекислым натрием — основная углекислая соль цинка неопределенного состава. В результате прокаливания основной углекислой соли цинка в течение часа при 1000° получается окись цинка — цинковые белила.

Белила, полученные прокаливанием углекислого цинка, осажденного из раствора сернокислой соли, по цвету, маслоемкости, укрывистости и атмосферостойкости почти не отличаются от белил, полученных по муфельному способу, но количество водорастворимых солей в таких белилах велико и доходит до 1,5% даже в случае многократной промывки осажденного углекислого цинка. Такое содержание водорастворимых солей является, по-видимому, следствием адсорбции соды выпадающим осадком углекислого цинка.

Более высокого качества белила получаются, если из раствора сернокислого цинка осадить аммиаком гидрат окиси цинка:



$$ZnSO_4 + 2NH_4OH \longrightarrow Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Выпавший в осадок гидрат окиси цинка следует два-три раза промыть горячей водой, в результате чего отмывается основная масса сернокислого аммония и происходит частичная дегидрация гидрата окиси цинка. Отделенный от жидкости высушенный осадок при прокаливании переходит в окись цинка — цинковые белила:



$$Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$$

Небольшое количество сернокислого аммония, адсорбированное осадком, при прокаливании диссоциирует на аммиак и серную кислоту и улетучивается:



$$(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_3 + H_2SO_4$$

Белила, полученные по этому способу, по качеству не уступают муфельным, содержание водорастворимых солей в них не превышает 0,5%, а по атмосферостойкости они даже значительно превосходят муфельные, так как почти не мелят.

Вместо основного углекислого цинка или гидрата его окиси для получения цинковых белил может быть использован кристаллический цинковый купорос, получаемый кристаллизацией из растворов сернокислого цинка. Для получения чистого цинкового купороса раствор сернокислого цинка подвергают такой же очистке, как и для осаждения основного углекислого цинка или гидрата окиси. Получение цинковых белил непосредственным прокаливанием цинкового ку-

пороса является способом более простым и целесообразным, чем остальные мокрые способы. Однако получение белил по этому способу связано с трудностями, так как упругость диссоциации сернокислого цинка очень мала, и поэтому одним повышением температуры превратить сернокислый цинк в цинковые белила не удается.

Подробные данные о разложении сульфата цинка приведены в сборнике работ Мостовича [7]. Процесс получения цинковых белил прокаливанием цинкового купороса изучался также в НИИЛК Богоявленским и позже Давидовской.

Из этих работ следует, что потеря цинковым купоросом $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ шести молекул воды происходит при температуре 100°. В результате нагревания купороса при этой температуре образуется моногидрат $ZnSO_4 \cdot H_2O$. Удаление последней молекулы воды происходит при температуре выше 250°. При этой температуре цинковый купорос не разлагается.

Степень разложения цинкового купороса при прокаливании зависит от температуры и продолжительности прокаливания. При температуре 750° полное разложение происходит только за 25—27 час. а при температуре выше 850° — за 1—2 часа.

Цинковые белила, полученные прокаливанием купороса, по данным Богоявленского, обладают очень низкими пигментными свойствами. Они представляют собою спекшуюся зернистую массу желтоватого цвета, очень твердую, трудно перетирающуюся со связующим и трудно измельчаемую. Укрывистость такого пигмента очень низкая. Более высокого качества цинковые белила получаются, если цинковый купорос прокаливать с восстановителем. В этом случае процесс протекает полнее и при более низкой температуре.

В результате работ, проведенных в ГИПИ-4, установлено, что в присутствии восстановителей, например сажи или древесного угля, разложение цинкового купороса при 700° протекает уже в заметных количествах; без восстановителя процесс разложения при этой температуре не идет. При более высокой температуре (820—850°) в присутствии сажи полное разложение купороса происходило за 2—3 часа, без восстановителя разложение при этой температуре продолжалось 25—30 час. Содержание кристаллизационной воды в купоросе влияния на скорость диссоциации не оказывает.

Работой Давидовской в ГИПИ-4 установлено, что если прокаливать при 850° в течение 3 час. смесь сернокислого цинка с 5% восстановителя — сажей или древесным углем, — то можно получить цинковые белила с удовлетворительными пигментными свойствами: с укрывистостью в пределах 110—120 г/$м^2$, интенсивностью 0,8—1, удовлетворительной дисперсностью и атмосфероустойчивостью, более высокой, чем у муфельных белил. Цвет этих белил бывает чисто-белым только в том случае, если исходное сырье совершенно не содержит железа и других тяжелых металлов.

Присутствие в исходном сернокислом цинке хлористых солей приводит к получению после прокаливания белил сероватого цвета. Появление серого оттенка наблюдается только у белил, полученных из сернокислого цинка, содержащего кристаллизационную воду. Из безводного сернокислого цинка белила получаются белого цвета даже в присутствии хлористых солей.

При повышении температуры прокаливания до 900° качество получаемых белил понижается: укрывистость и интенсивность падают и белила получаются жесткими.

Механизм действия восстановителей на процесс получения цинковых белил прокаливанием сернокислого цинка можно объяснить следующим образом.

При температуре 850° упругость диссоциации сернокислого цинка очень мала, и поэтому процесс



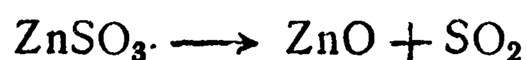
$$ZnSO_4 \longrightarrow ZnO + SO_3$$

почти не идет. В присутствии восстановителя в первую очередь идет реакция восстановления сернокислого цинка в сернистокислый:



$$ZnSO_4 + C \longrightarrow ZnSO_3 + CO$$

Упругость диссоциации образовавшегося сернистокислого цинка при 850° значительно выше упругости диссоциации сернокислого цинка, и поэтому происходит процесс диссоциации:



$$ZnSO_3 \longrightarrow ZnO + SO_2$$

Этот процесс идет как необратимый, так как один из продуктов диссоциации — сернистый газ получается в газообразном виде и удаляется из сферы реакции.

Следует все же отметить, что белила, получаемые по этому способу, по своим пигментным свойствам несколько уступают белилам, получаемым прокаливанием гидроокиси или углекислого цинка.

ВЕЛЬЦ-ОКИСЬ ЦИНКА

Высококачественным сырьем для производства всех видов цинковых белил, за исключением белил, изготовляемых из металлического цинка, является вельц-окись, получаемая разработанным в 1910 г. вельц-процессом из цинковых руд и отходов с небольшим содержанием цинка. Вельц-окись применяется в лакокрасочной промышленности в качестве сырья для производства цинковых белил.

Вельц-процесс отличается от процесса Ветерилля только аппаратурным оформлением, и в частности заменой подовых печей Ветерилля вращающимися. Перемешивание сырья во вращающейся печи во время обжига, а также движение сырья и топочных

газов по принципу противотока дают возможность полнее извлекать цинк из обжигаемой шихты и поэтому применять для вельц-процесса сырье, более бедное цинком. Вельц-процессом можно перерабатывать на серую окись цинка сырье, содержащее всего 8—10% цинка.

В качестве исходного сырья для вельц-процесса могут быть использованы различные цинксодержащие отходы, а также обожженные и необожженные сульфидные руды, причем и в цинксодержащих отходах и в рудах могут находиться соединения свинца и кадмия.

После 1924 г. вельц-процесс начал широко применяться во всех странах, и в настоящее время количество руд, перерабатываемых вельц-процессом, исчисляется миллионами тонн в год.

Процессы, протекающие при вельц-процессе, определяются летучестью металлов, их окислов и сульфидов, вводимых в шихту в качестве основного сырья.

На рис. 43 приведены кривые зависимости давления паров цинка, свинца, кадмия, их окислов и сульфидов от температуры [7а].

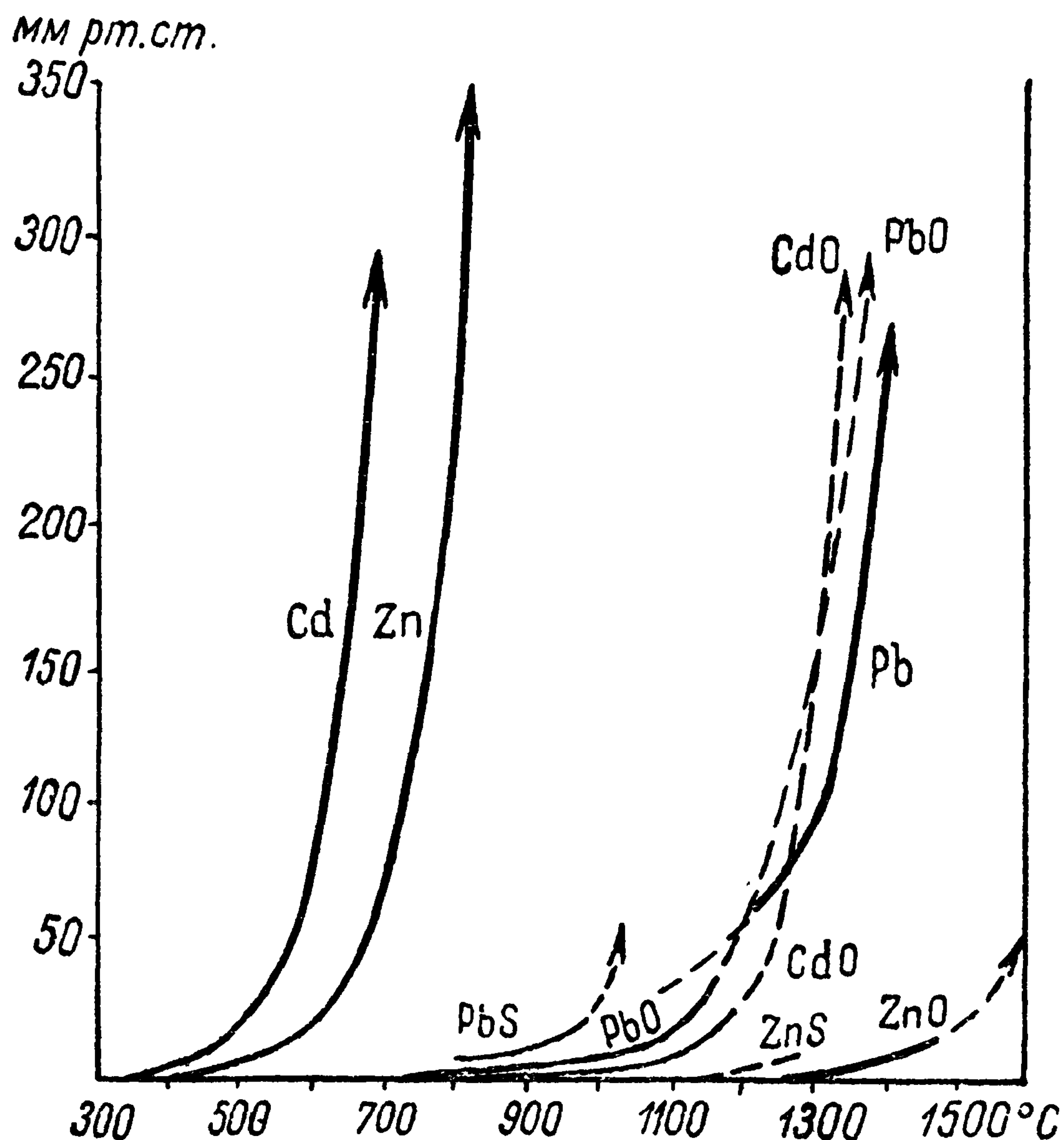


Рис. 43. Зависимость давления паров Zn, Pd, Cd, их окислов и сульфидов от температуры.

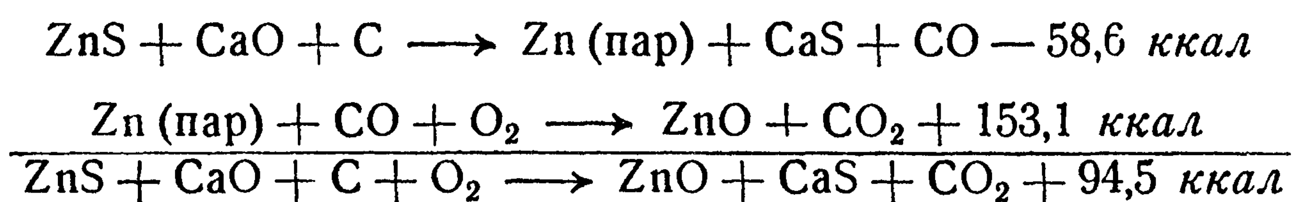
Исследование этих кривых показывает, что в восстановительной атмосфере печи сульфид и окись цинка при 1200—1300° испаряться почти не будут. Окись цинка при 1300° будет восстанавливаться так же, как в печах Ветерилля, и пары восстановленного цинка будут так же, как и в печах Ветерилля, сразу окисляться кислородом воздуха в окись. Окись свинца в этих условиях восстановится до металлического свинца, который в парообразном состоянии снова окисляется до окиси; сульфид свинца, если он присутствует в шихте, в восстановительной атмосфере печи будет возгоняться, не вступая в химические реакции, а сульфат свинца восстановится до сульфида, который затем будет возгоняться.

Таким образом, в восстановительной атмосфере вельц-печи протекают процессы восстановления цинка и свинца до металлов,

которые затем в виде паров окисляются в окислы, в результате чего получаемый продукт состоит из смеси окислов цинка и свинца. Если исходное сырье содержит сульфид свинца, то получаемый продукт может быть, кроме того, загрязнен возогнавшимся сернистым свинцом.

Химические процессы восстановления окислов до металлов и последующее окисление выделившихся металлов обратно в окислы протекают так же, как и в процессе Ветерилля (стр. 117), т. е. восстановление окислов происходит при действии на них окиси углерода. Суммарная же реакция сводится к сгоранию углерода шихты в углекислый газ. Выделяющееся при этом тепло расходуется на повышение температуры в зоне реакции и компенсацию теплопотерь. Роль углеродистых компонентов шихты сводится, таким образом, к выделению тепла при сгорании и к образованию окиси углерода, необходимой для восстановления окислов металлов. Кроме того, углеродистые добавки разрыхляют шихту во время ее обжига.

В случае присутствия в исходном сырье сульфида цинка или применения в качестве сырья необожженных сульфидных руд, содержащих малое количество цинка, процесс усложняется. В этом случае для извлечения цинка из сульфидов, которые при температуре вельц-процесса не возгоняются и не разлагаются, можно пользоваться способностью сульфидов цинка вступать в реакцию с окислами щелочноземельных металлов. Последние при этом превращаются в тугоплавкие нелетучие сернистые соединения. Протекающие при этом реакции можно изобразить уравнениями:



$$ZnS + CaO + C \longrightarrow Zn\,(\text{пар}) + CaS + CO - 58{,}6\ \textit{ккал}$$

$$\underline{Zn\,(\text{пар}) + CO + O_2 \longrightarrow ZnO + CO_2 + 153{,}1\ \textit{ккал}}$$

$$ZnS + CaO + C + O_2 \longrightarrow ZnO + CaS + CO_2 + 94{,}5\ \textit{ккал}$$

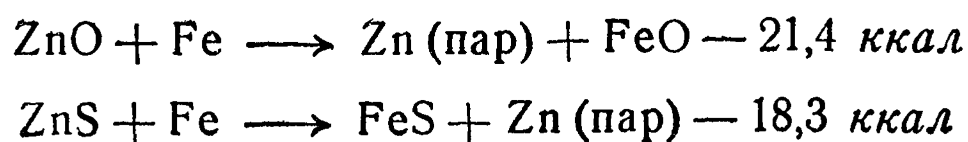
Таким образом, суммарный эффект протекающих в этом процессе реакций слагается из экзотермической реакции сгорания углерода в углекислый газ и из реакции, идущей с очень небольшим поглощением тепла:



$$ZnS + CaO \longrightarrow CaS + ZnO - 2{,}2\ \textit{ккал}$$

Необходимая для реакции известь находится в самом цинксодержащем сырье в достаточном количестве или вводится в шихту, если ее в руде недостаточно.

Если в цинковой руде содержится достаточное количество железа, то известь в шихту можно и не вводить, так как окислы железа легко восстанавливаются углеродом до металла, после чего железо может само восстанавливать окись и сульфид цинка:



$$ZnO + Fe \longrightarrow Zn\,(\text{пар}) + FeO - 21{,}4\ \textit{ккал}$$

$$ZnS + Fe \longrightarrow FeS + Zn\,(\text{пар}) - 18{,}3\ \textit{ккал}$$

Образующийся при этом парообразный цинк затем окисляется обычным путем. Практика показала, что хотя сульфидные руды и можно обрабатывать вельц-процессом, однако при содержании серы больше 10% возникает ряд технологических затруднений. Поэтому при необходимости перерабатывать сырье с большим содержанием серы его следует предварительно подвергнуть обжигу для превращения сульфидов в окислы.

Продукт, полученный вельц-процессом, содержит наряду с окисью цинка всегда и окись свинца, так как в условиях, в которых восстанавливается исходная окись цинка, восстанавли-

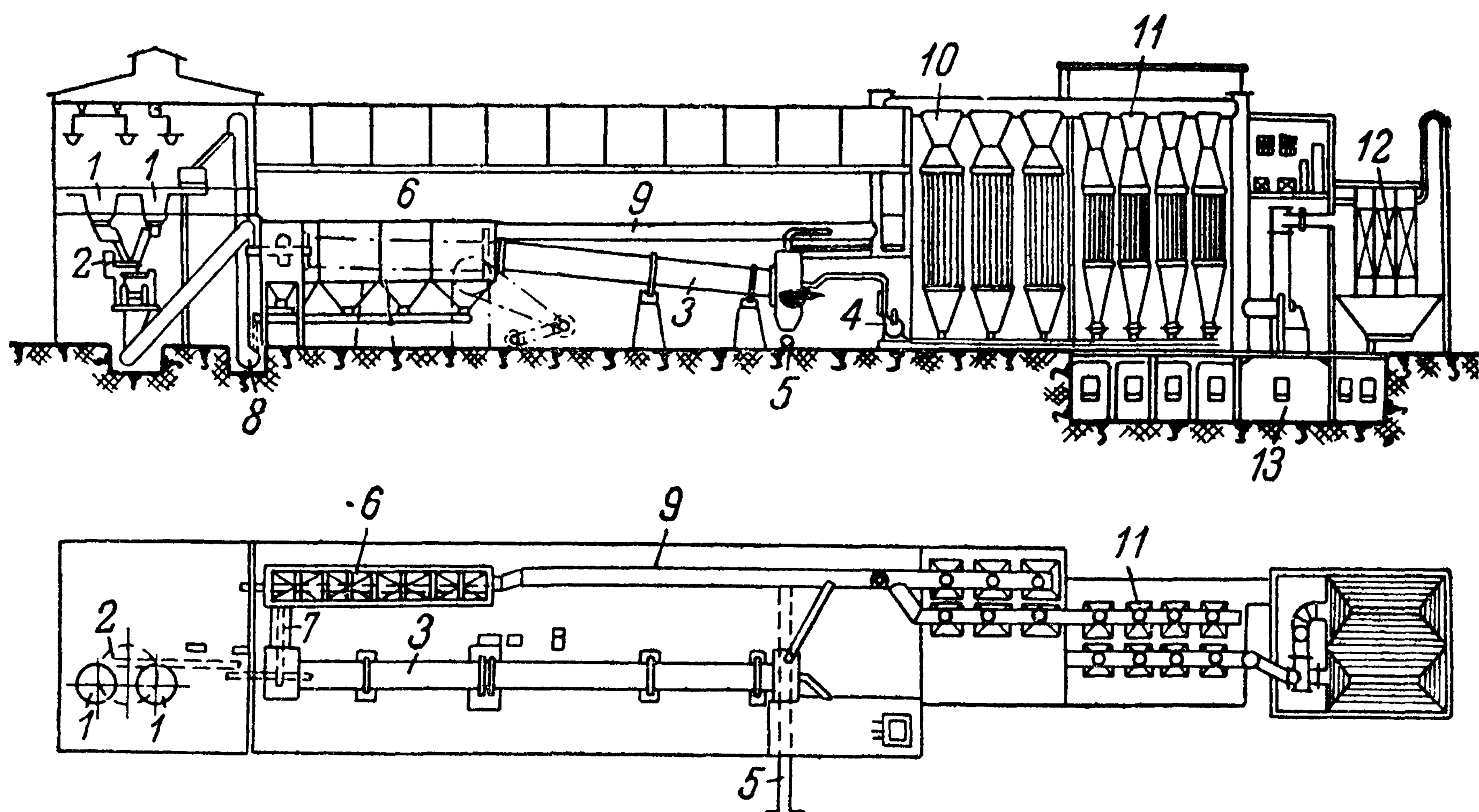


Рис. 44. Схема установки для получения ZnO вельц-процессом:

1 — бункеры для хранения сырья; *2* — измельчающий агрегат; *3* — вращающаяся печь; *4* — установка для получения пылевидного топлива; *5* — камера для выпуска шлаков; *6* — пыльные камеры; *7* — шнек; *8* — элеватор; *9* — трубопровод; *10* — холодильник; *11* — трубчатый электрофильтр; *12* — пластинчатый электрофильтр; *13* — рукавный фильтр.

ваются и окислы свинца. Количество окиси свинца в получаемом продукте зависит от количества окислов свинца в исходном сырье.

Продукт, полученный вельц-процессом, обычно бывает не белого цвета, а серого из-за присутствия в нем окиси свинца и частиц угля, уносимых из печи вместе с окисленными парами металлов. Поэтому вельц-окись применяют не в качестве белил, а как сырье для производства других пигментов (литопона, кронов и др.). Основным потребителем вельц-окиси является цветная металлургия, перерабатывающая ее на металлический цинк.

На рис. 44 приведена схема вельц-установки. Цинксодержащее сырье и уголь хранятся в бункерах *1*, откуда они в заданных соотношениях через питатели поступают на смешивающий и измельчающий агрегат *2*. Шихта элеватором подается во вращающуюся наклонную печь *3*. Навстречу шихте в печи движутся

продукты сгорания пылевидного топлива, получаемого на специальной установке *4*.

Вращающиеся печи, применяемые для вельц-процесса, имеют длину 30—45 *м* и диаметр 2—3,5 *м*. Отношение длины таких печей к их диаметру равно 15—25. Печь делает 0,75—1 об/мин. Количество шихты, находящейся в печи, составляет 15—20% от объема печи, а продолжительность пребывания шихты в печи колеблется в пределах 2—3 час. Через смотровые окна в печи можно наблюдать за ходом вельц-процесса. При правильном течении процесса шихта, поступающая в печь, сначала подсушивается и подогревается за счет выходящих из печи продуктов сгорания, которые охлаждаются при этом до 300—400°, после чего уходят в боров. При дальнейшем движении шихты начинается восстановление окислов и последующее окисление выделяющихся в парообразном состоянии металлов. Этот процесс, протекающий при 1000—1100°, сопровождается появлением на поверхности шихты зеленоватого пламени. По мере дальнейшего движения шихты к выпускному отверстию содержание цинка в ней уменьшается, зеленоватое пламя становится короче и, наконец, уступает место желтому пламени, которое указывает на выгорание угля из шихты. Для полного извлечения цинка из шихты последняя должна находиться в печи не менее двух часов. Шлаки, остающиеся в результате обработки шихты, выходят из печи через камеру *5*. Крупная пыль и шихта, уносимые из печи продуктами сгорания, при прохождении через пыльные камеры *6* осаждаются в них и периодически возвращаются в печь шнеком *7* и элеватором *8*. Суспензия окислов металлов в воздухе, прошедшая пыльные камеры, по трубопроводу *9* поступает в холодильник *10*, а затем в систему из трубчатого *11* и пластинчатого *12* электрофильтров. Для улавливания последних следов окислов газы после электрофильтров пропускают через рукавный фильтр *13*.

При правильном режиме процесса из исходного сырья удается извлечь не менее 95% цинка и даже достигнуть извлечения цинка 97—98%.

Цвет и состав вельц-окиси сильно колеблются в зависимости от состава исходного сырья.

Глава IV

ТИТАНОВЫЕ БЕЛИЛА

ДВУОКИСЬ ТИТАНА

Титан был открыт в 1790 г. В течение целого столетия титан и его соединения не находили промышленного применения, хотя было открыто много месторождений титановых руд; только в начале XX в. были разработаны методы промышленного их использования.

Первые обстоятельные исследования по промышленному применению титана были предприняты в 1908 г. в Норвегии с целью использования мощных залежей титано-магнетитовых руд для производства железа и соединений титана.

Эти работы завершились разработкой производственного процесса получения двуокиси титана Иебсеном и Фарупом в Норвегии (1910 г.) и Росси и Бартоном в США (1914—1916 гг.). Вслед за тем последовал целый ряд патентов на изменения различных деталей процесса.

Первый завод двуокиси титана мощностью 1000 *т* в год был построен в 1916 г. в Норвегии. Несколько позже был построен более мощный завод в США. По темпам развития производства ни один пигмент не может сравниться с двуокисью титана. Общий размер мирового производства титановых пигментов возрос с 1000 *т* в 1916 г. до 400 000 *т* в 1955 г. и 960 000 *т* в 1960 г.

Состав, свойства и области применения

Титановые пигменты состоят из двуокиси титана или ее смеси с наполнителями — бланфиксом, легким шпатом и тальком; смешанные титановые пигменты известны под названием титано-бариевых, титано-кальциевых и титано-магниевых в зависимости от применяемого наполнителя.

Двуокись титана является полиморфным соединением; она встречается в природе в трех кристаллических модификациях: брукит, анатаз и рутил.

Физические характеристики этих кристаллов приведены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Модификация	Система	Форма кристаллов	Размер осей кристаллической решетки, Å		Коэффициент преломления для $\lambda = 589$ mμ			Твердость
			минерал	синтетический продукт	n_w	n_e	средний коэффициент для порошка	
Рутил	Тетрагональная	Иглы	$a = 4,58$ $c = 2,95$	$a = 4,589$ $c = 2,954$	2,9024	2,6158	2,6	6—6,5
Анатаз	Тетрагональная	Пирамиды	$a = 3,73$ $c = 9,37$	$a = 3,776$ $c = 9,486$	2,4886	2,5618	2,2—2,4	5—5,6
Брукит	Ромбическая	Таблицы	$a = 9,2$ $b = 5,44$ $c = 5,14$	—	2,65	—	—	5—5,6

Рутил и анатаз — кристаллы одной сингонии, но они имеют разные кристаллические решетки и поэтому дают различные рентгенограммы. Как в рутиле, так и в анатазе каждый атом Ti находится в центре октаэдра и окружен 8 атомами кислорода, однако в анатазе на один октаэдр приходится 4 общих ребра, в рутиле — 2, т. е. элементарная ячейка анатаза состоит из четырех

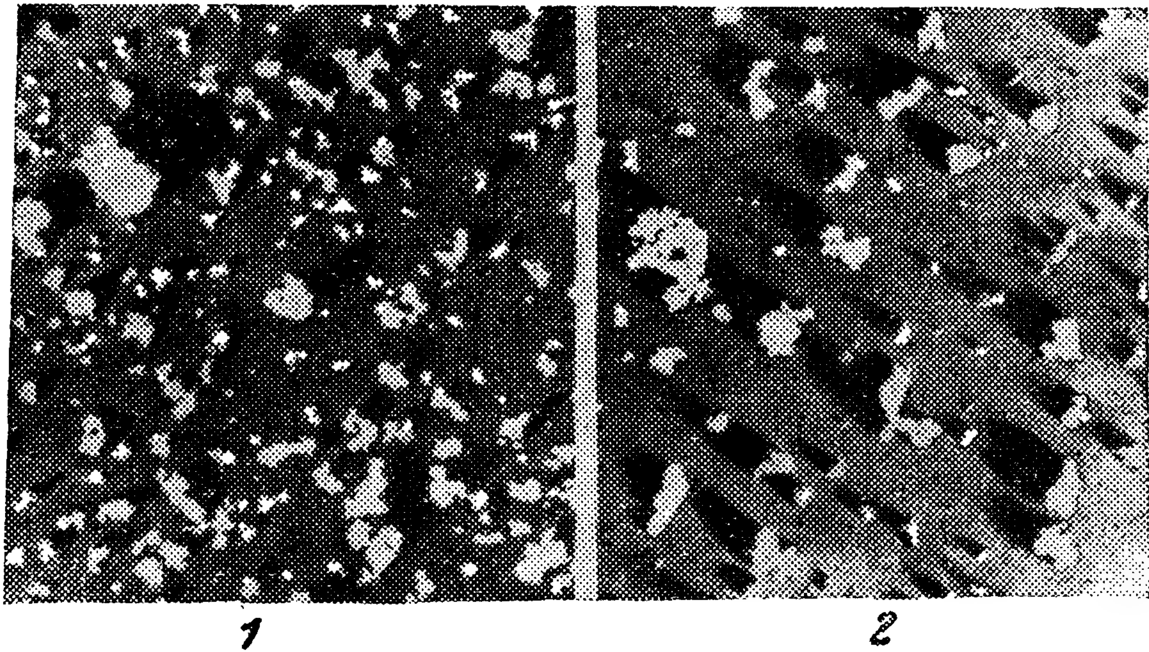


Рис. 45. Двуокись титана под электронным микроскопом (× 5500):

1 — рутил; 2 — анатаз.

молекул TiO_2, а рутила — из двух. Меньший размер элементарной ячейки рутила обусловливает большую его стабильность и компактность, больший коэффициент преломления, более высокую диэлектрическую постоянную и меньшую теплопроводность по сравнению с анатазом.

До недавнего времени в качестве пигмента применялась лишь модификация анатаз, так как лишь она обладала высокими пигментными свойствами.

В последние годы удалось значительно улучшить цвет и пигментные свойства другой, более стойкой модификации TiO_2, рутила, в связи с чем она приобрела большое значение и в значительной степени вытеснила анатаз.

Брукит является неустойчивой модификацией и технического значения не имеет.

Двуокись титана химически инертна, она исключительно устойчива к действию реагентов и агрессивных сред; на нее не действуют сернистый ангидрид, сероводород, она нерастворима в воде, жирных, органических и слабых минеральных кислотах, очень слабо растворима в щелочах; полностью она растворяется лишь в концентрированной серной кислоте при длительном кипячении. С увеличением температуры прокаливания растворимость TiO_2 в серной кислоте уменьшается. Для перевода сильно прокаленных образцов в раствор их приходится сплавлять с бисульфитом калия.

В табл. 11 приводим данные по растворимости TiO_2 в некоторых водных растворах щелочей.

ТАБЛИЦА 11

Растворитель	Количество TiO_2 (в *мг*) в 1000 *мл* растворителя
10% раствор $NaOH$	20—25
36% » »	60—100
10% » KOH	300—450
40% » »	700—900
Насыщенный раствор $KHCO_3$	7000
» » Na_2CO_3	Нерастворим
» » K_2CO_3	300
10% раствор $NaHCO_3$	250
30% » K_2CO_3	20

TiO_2 заметно растворяется в расплавленных фосфатах и в буре [8].

Температура плавления TiO_2, по данным различных исследователей, 1560—1980°; по новым уточненным данным, она соответствует 1840 ± 10°. При высоких температурах TiO_2 обладает некоторой летучестью.

Двуокись титана гигроскопична, причем модификация анатаз больше, чем модификация рутил; так, пленка из анатаза, затертого на льняном масле, распадается в воде немедленно, а из рутила держится несколько минут. В льняном масле двуокись титана коагулирует, в полимеризованном масле образует стабильные суспензии.

Двуокись титана несколько замедляет высыхание масла, и пленка на ее основе мягче, чем на других белилах. В связи с этим масляные пленки с TiO_2 длительное время остаются сплошными и эластичными даже при экспозиции в атмосферных условиях.

Обычно все же для повышения твердости этих пленок в их состав вводят некоторое количество (до 25%) цинковых белил.

Обе модификации двуокиси титана — анатаз и рутил — различаются весьма сильно по своим свойствам: удельному весу, насыпному весу, маслоемкости, укрывистости и интенсивности, размерам частиц и способности к флуоресценции.

Значение этих показателей для обеих модификаций приведено в табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

Свойства	Анатаз	Рутил
Удельный вес	3,84	4,20
Насыпной вес, г/л	600—700	700—800
Маслоемкость	20—25	17
Флуоресценция	Отсутствует	Сильная
Укрывистость, г/м²	30—35	На 20—25% выше
Интенсивность	Высокая	На 20—25% выше
Величина частиц, μ	0,2—0,8	0,2—0,8
Средний размер частиц, μ	0,17	0,30
Удельная поверхность (в м²/г) при определении различными методами:		
по адсорбции азота	13,7; 9,86	9,77; 7,81
по адсорбции бутана	6,72	6,18
по адсорбции салициловой кислоты (из раствора)	5,50	—
по воздухонепроницаемости	8,804	4,766

Фотографии анатаза и рутила под электронным микроскопом приведены на рис. 45.

Укрывистость и интенсивность двуокиси титана очень высокие, в этом отношении она превосходит другие белые пигменты примерно в 3 раза.

Ряд свойств двуокиси титана связан с нестабильностью ее кристаллической решетки и с содержанием примесей.

Нестабильность решетки является следствием склонности TiO_2 к выделению под действием света и нагрева незначительной части кислорода.

Сырье, применяемое для производства двуокиси титана, содержит примеси большого количества элементов (см. стр. 151). Эти примеси частично попадают в TiO_2; их обычное содержание в готовом продукте (в %):

Fe	0,025—0,05	SO_3	0,1—0,2
Cr	0,0002—0,0005	P_2O_5	0,04—0,05
Mn	0,003	SiO_2	0,2—0,4

Несовершенство кристаллической решетки и примеси оказывают большое влияние на цвет пигмента. При потере кислорода пигмент приобретает синеватый оттенок.

Примеси действуют даже при очень малом их содержании — менее 10^{-6}. Оттенки, придаваемые примесями, не являются только результатом механического смешения; примеси вступают в состав кристаллической решетки и деформируют ее.

Так, например, при внедрении в кристаллическую решетку ионов с валентностью более 4 (Sb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+}, Mo^{5+}) оттенок TiO_2 становится синеватым, что объясняется образованием ионов трехвалентного титана Ti^{3+} вследствие усиленной абсорбции света деформированной кристаллической решеткой.

В табл. 13 приведены данные по влиянию ряда примесей на цвет двуокиси титана.

ТАБЛИЦА 13

Окислы	Сообщаемая окраска	Минимальное количество примесей, *г* на 1 *г* TiO_2, дающее заметную на глаз окраску
Cr_2O_3	Коричнево-желтоватая	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
CoO	Серо-желтоватая	$7 \cdot 10^{-6}$
CeO_2	Желтая	$15 \cdot 10^{-6}$
CuO	Серо-желтоватая	$30 \cdot 10^{-6}$
Fe_2O_3	Желтоватая	$30 \cdot 10^{-6}$
MnO	Серая	$30 \cdot 10^{-6}$
V_2O_3	Серо-голубая	$70 \cdot 10^{-6}$
PbO	Серая	$100 \cdot 10^{-6}$

Следует отметить, что рутил более чувствителен к действию примесей, чем анатаз; окраска от действия Fe_2O_3 наступает для рутила при содержании 0,003%, а для анатаза — 0,009%.

Это объясняется тем, что большинство окислов металлов, составляющих примеси, изоморфны с рутилом и входят в состав его кристаллической решетки. Так, например, примесь окиси железа придает анатазу розовую окраску, свойственную Fe_2O_3, рутилу же — светло-желтую, характерную для изоморфной смеси.

Интересно отметить, что при непродолжительном нагревании (выше 800°) анатаза с примесью Fe_2O_3, цвет становится белым, что происходит вследствие образования при нагреве вначале небольшого количества рутила (3—4%), вступающего с Fe_2O_3 в изоморфную смесь, обладающую слабой интенсивностью.

Двуокись титана чувствительна к действию света. Солнечный свет действует на многие сухие образцы уже через одну минуту — они становятся коричневыми; в темноте исходный цвет восстанавливается. Это свойство TiO_2 известно под названием фототропия; она наблюдается лишь в образцах TiO_2, загрязненных примесями окисей железа, хрома, никеля и др. В очень чистых образцах TiO_2 явлений фототропии не наблюдается.

Наибольшей чувствительностью к действию света обладает модификация рутил. Так, например, кристаллы анатаза, содержащие 0,01% Fe_2O_3, не темнеют под действием света, однако такого количества железа достаточно, чтобы вызвать потемнение после облучения смеси анатаза и рутила или чистого рутила.

Интересно отметить, что фототропическая окраска исчезает при нагревании облученных образцов до 70—100° и вновь появляется после охлаждения и облучения.

Согласно Таггарту и Биру [9], фототропия двуокиси титана объясняется выделением из TiO_2 кислорода и окислением примесей, абсорбированных на рутиле, в высшие окислы; после прекращения облучения высшие валентные формы окиси переходят в низшие.

При освещении солнечным светом взвеси двуокиси титана в различных органических средах (глицерине, растворе макнита, виноградного сахара, спиртового раствора винной, миндальной, лимонной кислот и др.) она приобретает серо-синюю окраску вследствие перехода в низшие окислы титана; рентгеноанализ конечного продукта показывает, что он состоит из αTi_2O_3. На воздухе, в темноте исходный цвет TiO_2 восстанавливается, что объясняется сохранением кристаллической решетки TiO_2 без изменения.

Органическая среда, в присутствии которой происходит фотовосстановление, при этом окисляется вплоть до CO_2.

Окисление среды происходит в результате циклического восстановления и окисления TiO_2 под действием света и воздуха.

Это свойство TiO_2 известно под названием *фотохимическая активность*, оно наблюдается наиболее сильно под действием ультрафиолетовых лучей, т. е. лучей с длиной волны < 400 mμ, но имеет также место в видимой области спектра [10, 11].

Фотохимическая активность проявляется наиболее сильно в модификации анатаз, в модификации рутил это свойство сильно ослаблено.

При нагревании в окислительной атмосфере (200—600°) порошки TiO_2 приобретают желто-коричневый или коричнево-зеленый цвет, исчезающий при охлаждении. При очень высоких температурах TiO_2 окрашивается необратимо в серо-желтый и в темно-коричневый цвет. Рентгеноанализ не обнаруживает в этих образцах закисных соединений титана.

Основным недостатком двуокиси титана является склонность красок на ее основе к мелению, которое заключается в том, что на поверхностном слое происходит разрушение связующего под действием света, в основном ультрафиолетовых лучей, и влаги, вследствие чего пигмент остается в свободном состоянии и легко смывается или сдувается.

В табл. 14 приведены данные по потере блеска и мелению различных белил при облучении светом с длиной волны 300 mμ; потеря блеска является первой стадией разрушения пленки.

ТАБЛИЦА 14

Пигменты	Длительность облучения, дни	
	до потери блеска	до начала меления
Цинковые белила	14	16
Смесь цинковых и свинцовых белил (3 : 1)	9	12
Литопон светостойкий	4	6
Свинцовые белила	3	5
Титановые белила TiO_2 модификации анатаз	2	4

Сильное меление приводит к утончению и даже полному разрушению пленки и, следовательно, сильному снижению ее атмосфероустойчивости.

С целью уменьшения меления и улучшения атмосфероустойчивости были предложены различные добавки к TiO_2, из которых наибольшее значение имеет добавление цинковых и сурьмяных белил в количестве до 25% и наполнителей в количество до 75%. Из наполнителей наилучшие результаты дает тальк, который весьма сильно улучшает стойкость двуокиси титана; из других наполнителей эффективны каолин, бланфикс и мел.

Определенное влияние оказывает также и пленкообразующее, причем считают, что чем меньше оно поглощает ультрафиолетовые лучи, тем меньше меление. Из различных пленкообразующих наиболее устойчивыми в отношении меления являются нитролаки, а также лаки на основе перхлорвиниловых и некоторых других искусственных смол. Наибольшее меление происходит в масляных пленкообразующих. При этом чем меньше пленкообразующего в пленке, тем легче происходит ее разрушение.

Как показали Гудив и Китченер [12], двуокись титана обладает способностью ускорять выцветание органических красителей как в водных, так и в масляных связующих. Выцветание имеет место также в вискозном шелке, матированном TiO_2, причем оно резко усиливается во влажном шелке; так, например, некоторые красители, выдерживающие в сухом матированном шелке облучение в течение 48 час., обесцвечиваются за несколько минут при увлажнении шелка.

Явления меления и выцветания тесно связаны между собой.

Причину меления ранее приписывали гидрофильности TiO_2, плохой смачиваемости ее пленкообразующим, а также тому, что она не реагирует в пленке с пленкообразующим с образованием титановых мыл. Однако при улучшении смачивания пигмента путем введения различных добавок меление не уменьшается. По современным представлениям, меление и выцветание красителей обусловлено фотохимической активностью TiO_2, стимулирующей окисление поверхностного слоя пленки под действием света и влаги.

Как уже отмечалось, в TiO_2 модификации рутил фотохимическая активность значительно ослаблена, чем и объясняется широкое применение ее в последние годы в качестве пигмента.

Двуокись титана не ядовита и совершенно безвредна.

Обычно выпускают значительное количество сортов двуокиси титана, различающихся по кристаллической структуре, содержанию наполнителя и техническим свойствам.

Все сорта могут быть разделены на группы:

а) двуокись титана модификации анатаз с содержанием TiO_2 96—98%;

б) двуокись титана модификации рутил с содержанием TiO_2 94—98%;

в) смешанные титановые пигменты (кальциевые, бариевые и магниевые) модификации анатаз и рутил с содержанием TiO_2 25—40% и наполнителя 60—75%.

Основную часть всей производимой двуокиси титана используют в качестве пигмента для производства красок и эмалей всех типов — масляных, нитро- и на основе искусственных смол; для последних TiO_2 имеет особое значение в связи со своей инертностью. При изготовлении эмалей горячей сушки в некоторых случаях цвет красок, содержащих TiO_2, сильно изменяется при сушке.

Для матирования искусственного шелка применяют чистую двуокись титана, которую вводят в растворы вискозы перед прядением.

Двуокись титана и смешанные пигменты применяют для окраски в белый цвет резины, линолеума, клеенки, пластмассы, а также и бумажной массы с целью придания бумаге непрозрачности.

Кроме того, двуокись титана применяют в качестве химического ингредиента при производстве твердых титансодержащих сплавов, специальных сортов стекла — термостойких и прозрачных для ультрафиолетовых лучей, эмалей и глазурей для металлов и керамик (взамен SnO_2), для обмазки электродов дуговой сварки и др.

Высокая диэлектрическая постоянная TiO_2 (анатаз — 78; рутил — от 173 до 180) дает возможность применить ее для изготовления высококачественных диэлектриков для конденсаторов, радиоаппаратуры, высокочастотных печей и др.

Во всех этих случаях к TiO_2 предъявляются требования химической чистоты, ее пигментные свойства несущественны.

Химические основы процесса

Основным промышленным методом производства двуокиси титана является гидролиз растворов сернокислого титана и прокаливание полученного гидрата окиси титана.

В последние годы приобретает значение также метод получения двуокиси титана из четыреххлористого титана путем его сжигания или гидролиза в парообразном состоянии.

Процесс получения двуокиси титана состоит из многочисленных операций, главными из которых являются получение сернокислого или хлористого титана и перевод их тем или иным способом в двуокись титана.

Сернокислые соли титана

На рис. 46 приведен концентрационный треугольник системы TiO_2, SO_3, H_2O; состав системы в этом треугольнике выражен в молярных процентах. Точками обозначены составы системы, соответствующие определенным соединениям. На стороне треугольника TiO_2—H_2O располагаются гидраты окиси титана, на стороне SO_3—H_2O — пиросерная кислота, серная кислота и ее гидраты, на стороне TiO_2—SO_3— сернокислые соли титана. Внутри треугольника располагаются оводненные сульфаты титана [13].

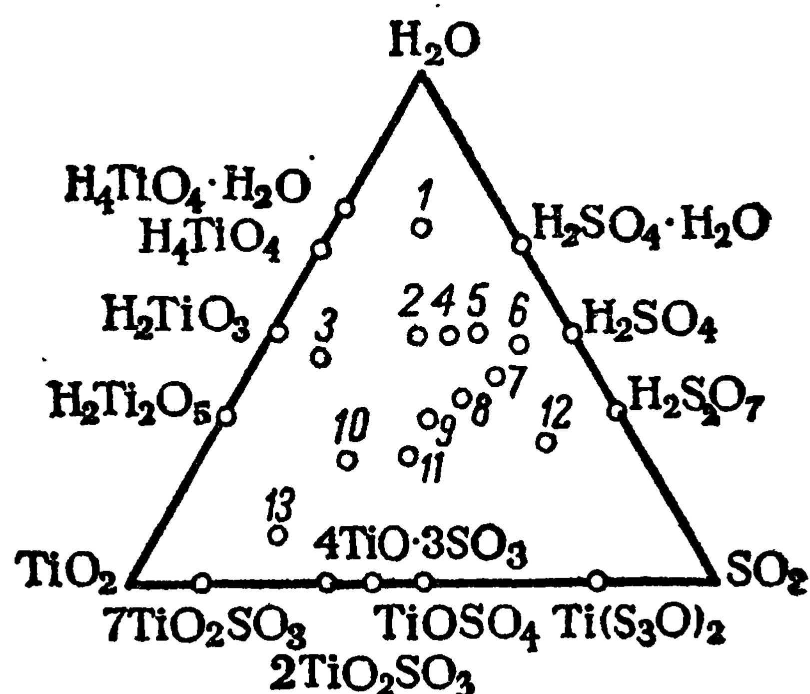


Рис. 46. Система TiO_2—SO_3—H_2O:

1 — $TiO_2 \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$; *2* — $TiO_2 \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$; *3* — $5TiO_2 \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$; *4* — $2TiO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 5H_2O$; *5* — $TiO_2 \cdot 2SO_3 \cdot 3H_2O$; *6* — $TiO_2 \cdot 4SO_3 \cdot 4^1/_2\ H_2O$; *7* — $2TiO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 5H_2O$; *8* — $2TiO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 3H_2O$; *9* — $2TiO_2 \cdot 5SO_3 \cdot H_2O$; *10* — $2TiO_2 \cdot SO_3 \cdot H_2O$; *11* — $6TiO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 4H_2O$; *12* — $TiO_2 \cdot 4SO_3 \cdot 2H_2O$; *13* — $7TiO_2 \cdot 2SO_3\ H_2O$.

Из приведенных данных видно, что существует пять безводных и ряд водных сульфатов титана. Однако из всех сульфатов титана устойчивым является лишь один, известный под названием титанилсульфат, состава $TiO_2 \cdot SO_3$; обычно он кристаллизуется с двумя молекулами воды $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$.

Титанилсульфат $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ обычно выделяется из раствора в виде крупных игл чисто белого цвета (рис. 47). Он хорошо растворяется в воде, но проявляет склонность к гидролизу. В разбавленной серной кислоте (0,5—1,0%) титанилсульфат растворяется полностью, в более концентрированных растворах H_2SO_4 растворимость вначале падает, проходя через минимум при 40—60% H_2SO_4 (0,04—0,09% Ti), а затем вновь повышается.

В табл. 15 приведен состав насыщенного раствора титанилсульфата в серной кислоте различной концентрации.

При нагревании титанилсульфат при 300—350° теряет кристаллизационную воду и при температуре, близкой к 600°, разлагается на TiO_2 и SO_3.

В табл. 18 приведена упругость паров безводного титанилсульфата при разных температурах.

Метод получения титанилсульфата основан на его способности выделяться из раствора Ti в 50—60%-ной H_2SO_4. Приготовляют раствор сернокислого титана, содержащий 10—12% титана, считая

на TiO_2, добавляют серную кислоту из расчета получения 50—60% раствора (учитывая также H_2SO_4, связанную с титанилсульфатом) и кипятят раствор до выделения почти всего титана в осадок в виде титанилсульфата. Наилучшие результаты получаются при избыточном количестве кислоты: 3—6 вес. ч. H_2SO_4 на 1 вес. ч. титана, считая на TiO_2.

ТАБЛИЦА 15

H_2SO_4 в растворе, вес. %	Содержание насыщенного раствора, %	
	H_2SO_4	TiO_2
0	32,6	26,7
10,5	32,6	22,9
25,1	32,4	12,6
29,7	33,9	8,6
35,6	41,4	2,09
39,4	44,6	1,9
50,1	50,1	0,09
61,1	61,1	0,04
70,5	70,2	0,57
81,2	77,4	5,1
87,4	87,3	10,4

ТАБЛИЦА 16

Температура нагрева, °C	Упругость паров, *мм* рт. ст.
468	13
490	14
530	28
550	85
560	238
570	448
580	760

Выделение титанилсульфата в осадок происходит при длительном кипячении раствора в течение 6—8 час. Выделение может быть значительно ускорено (до 1 часа) добавлением к раствору небольшого количества (1—3%) сухого титанилсульфата, играющего роль зародыша. Выделяющиеся кристаллы титанилсульфата фильтруют, промывают на фильтре 40%-ной H_2SO_4, спиртом и эфиром.

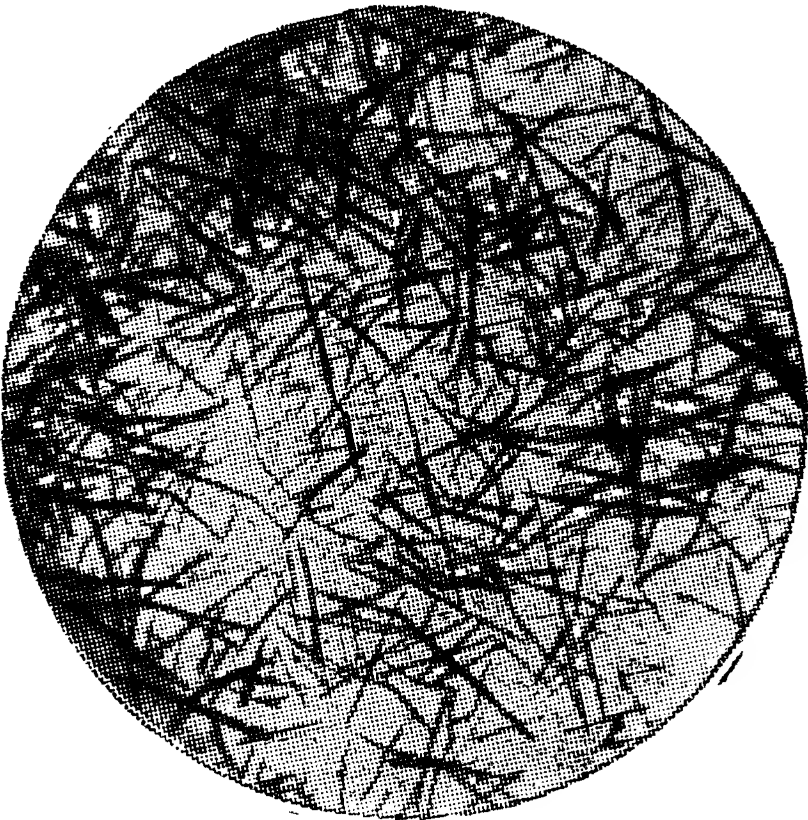


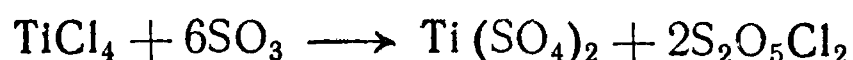
Рис. 47. Микрофотография титанилсульфата.

Титанилсульфат выделяется в виде крупных кристаллов и при осаждении не абсорбирует примеси, в связи с чем его можно получать в чистом состоянии даже из технических растворов сернокислого титана.

Титанилсульфат широко применяется в лабораторной практике [14—16].

Существует также пентагидрат титанилсульфата $TiOSO_4 \cdot 5H_2O$, который получается в виде белого аморфного вещества из раствора двуокиси титана в смеси спирта с серной кислотой. Описана также одноводная соль $TiOSO_4 \cdot H_2O$.

Обычно считают, что безводной средней соли сульфата четырехвалентного титана $Ti(SO_4)_2$ не существует. Недавно Гейек и Энгельрехт [17] описали способ получения этой соли путем обработки раствора четыреххлористого титана в сульфурилхлориде (SO_2Cl_2) жидким серным ангидридом (SO_3). Образование сульфата происходит по реакции:



$$TiCl_4 + 6SO_3 \longrightarrow Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

Серный ангидрид добавляется в раствор $TiCl_4$ медленно, по каплям, при этом происходит сильный разогрев массы и выделение желтого осадка, который следует рассматривать как смесь разных соединений. При длительном нагревании суспензии (~12 час.) осадок становится белым, после чего его фильтруют, промывают сульфурилхлоридом и сушат под вакуумом для удаления SO_2Cl_2. Получаемая соль очень гигроскопична, легко растворяется в воде и при нагревании разлагается на TiO_2 и SO_3; часть SO_3 выделяется при 150°, остальное количество — при температуре красного каления (700—800°).

Описана также [18] водная соль этого сульфата $Ti(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$, которая получается в виде желтой смолообразной массы окислением сульфата трехвалентного титана азотной кислотой и выпариванием полученного раствора.

Сульфаты титана проявляют склонность к образованию двойных солей с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов [19, 20]. Присутствие сильных катионов значительно повышает устойчивость сульфатов титана. Так, двойные соли нормального четырехвалентного титана $Ti(SO_4)_2$ с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов являются прочными соединениями, например: $Ti(SO_4)_2 \cdot Na_2SO_4 \cdot 3H_2O$; $Ti(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4 \cdot 3H_2O$; $Ti(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4$; $Ti(SO_4)_2 \cdot CaSO_4$; $Ti(SO_4)_2 \cdot SrSO_4$ и др.

Известны также двойные соли титанилсульфата с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов, как, например: $TiOSO_4 \cdot Na_2SO_4$; $TiOSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 3H_2O$; $TiOSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ и некоторые другие.

Двойные соли сульфата титана и щелочных металлов образуются или путем сплавления TiO_2 с бисульфатами щелочных металлов, или путем добавления концентрированного раствора сернокислой соли щелочного металла к раствору сернокислого титана. В большинстве случаев они слабо растворяются в воде и в неконцентрированных растворах серной кислоты, в связи с чем образование двойных солей часто рекомендуется как метод выделения титана из раствора в осадок.

Так, например, Деменев, Шарова и Полякова [21] получили трудно растворимый в холодной воде двойной сульфат состава $2TiOSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 5H_2O$ путем добавления сухого сернокислого калия (K_2SO_4) к нагретому раствору сернокислого титана, содержащему ~50 *г/л* TiO_2 и 250 *г/л* H_2SO_4. После растворения K_2SO_4

нагревание прекращают и дают раствору остыть; при этом почти весь титан осаждается в виде двойной соли.

Аналогичным путем может быть получена двойная аммониевая соль $TiOSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$.

В горячей воде двойные соли сульфата титана и щелочных металлов разлагаются с выделением метатитановой кислоты.

При производстве двуокиси титана применяют не чистые растворы сернокислого титана, получаемые, например, растворением титанилсульфата в воде, а технические растворы, образуемые при обработке обогащенных титановых руд (титаномагнетитов, перовскита, титановых шлаков) серной кислотой.

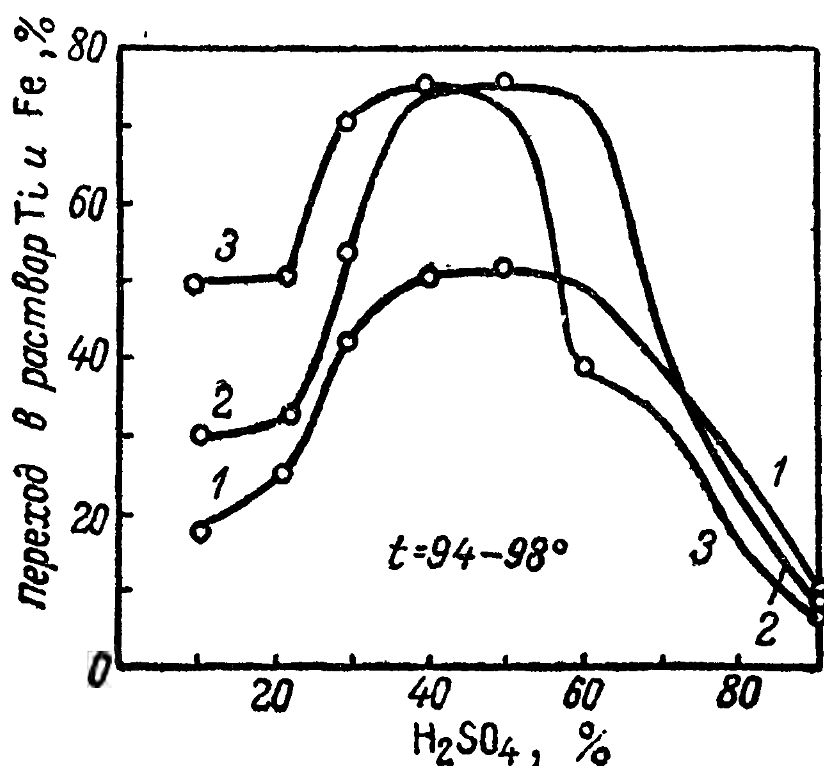


Рис. 48. Переход железа и титана в раствор в зависимости от концентрации серной кислоты:

1 — переход Ti в раствор за 4 часа; 2 — переход Ti в раствор за 8 час.; 3 — переход Fe в раствор за 8 час.

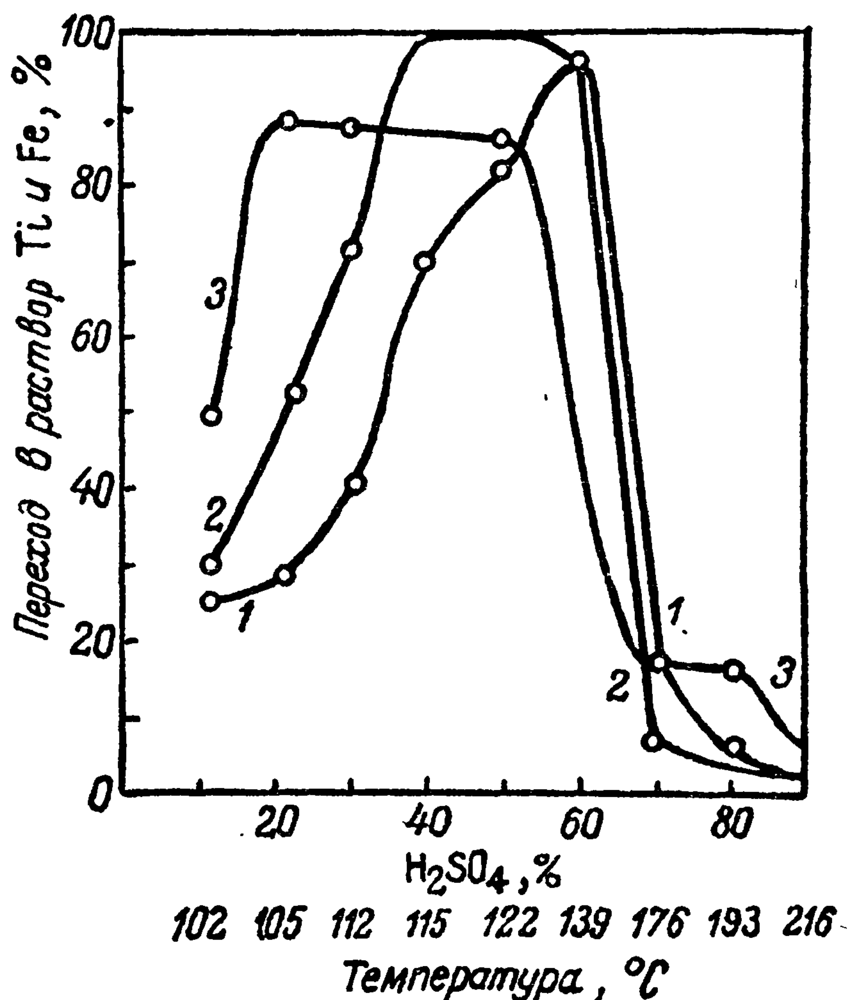
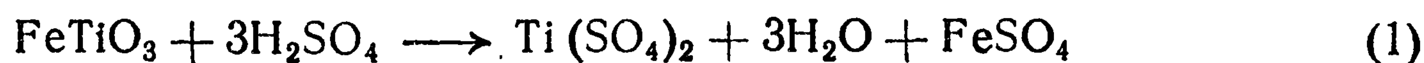


Рис. 49. Зависимость перехода в раствор титана и железа от концентрации кислоты при разложении ильменита серной кислоты при температуре кипения:

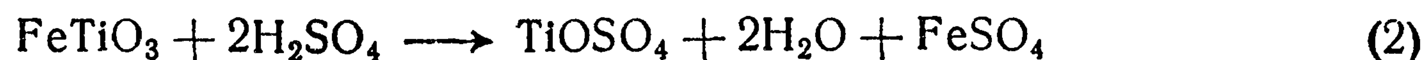
1 — переход Ti в раствор за 4 часа; 2 — переход Ti в раствор за 8 час.; 3 — переход Fe в раствор за 8 час.

Скорость и полнота разложения титановых концентратов серной кислотой зависит от степени их измельчения, концентрации кислоты, ее избытка и температуры обработки.

Количество кислоты, необходимое для разложения, могло бы быть определено, исходя из следующих уравнений реакции:



$$FeTiO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Ti(SO_4)_2 + 3H_2O + FeSO_4 \quad (1)$$



$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + 2H_2O + FeSO_4 \quad (2)$$

По реакции (1) на 1 вес. ч. минерала необходимо 1,93 вес. ч. H_2SO_4, а по реакции (2) — 1,29 вес. ч. H_2SO_4. Однако какая реакция протекает в действительности, неизвестно, — первая, вторая

или обе одновременно. Возможно также, что вначале проходит реакция (1), а затем протекает гидролиз по уравнению



$$Ti(SO_4)_2 + 2H_2O \longrightarrow TiOSO_4 + H_2SO_4$$

с освобождением части кислоты, которая вновь вступает в реакцию.

В связи с тем, что неизвестен состав образующейся сернокислой соли титана, т. е. представляет ли она среднюю соль $Ti(SO_4)_2$ или титанилсульфат $TiOSO_4$, а также вследствие содержания в концентратах значительного количества примесей — Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO и других растворимых в кислоте окислов — количество кислоты, необходимое для разложения, не может быть рассчитано и устанавливается опытным путем. Многочисленными работами, а также практикой установлено, что для почти полного разложения ильменитовых концентратов необходимо количество кислоты в 1,4—1,6 вес. ч. H_2SO_4 на 1 вес. ч. концентрата.

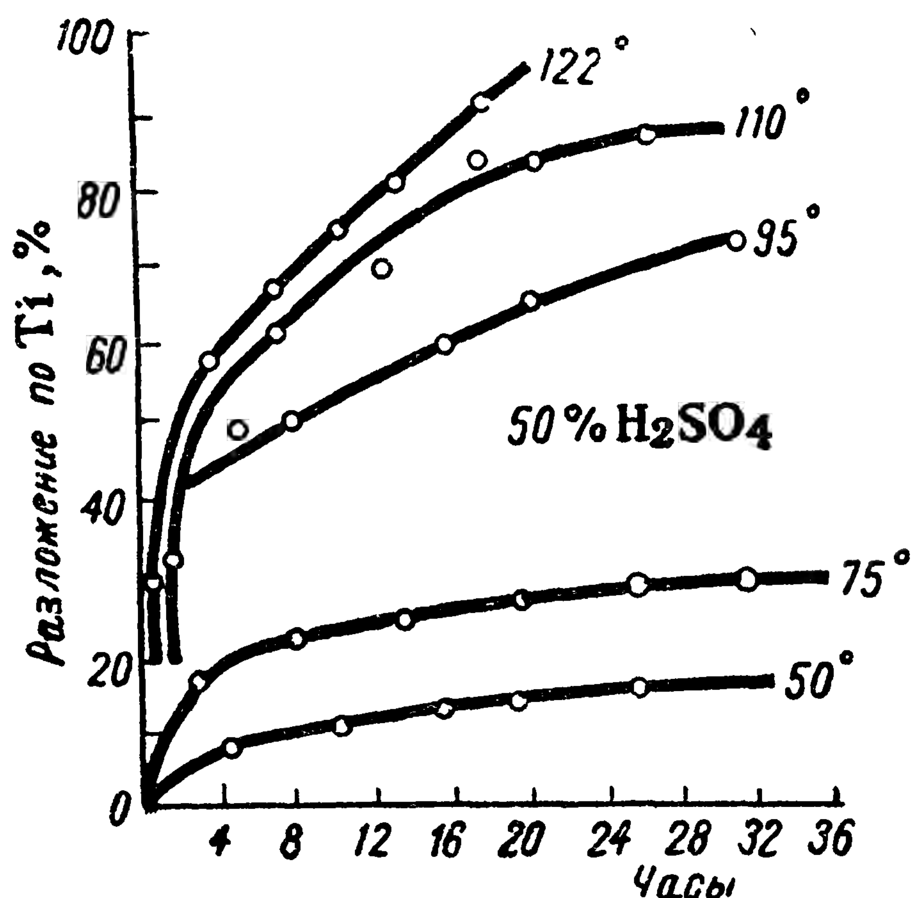


Рис. 50. Зависимость разложения от температуры реакции при отношении ильменит: $H_2SO_4 = 1:2$.

Влияние концентрации кислоты изучалось рядом исследователей. Богоявленский и Богуславская [22] показали, что разложение ильменита (и других титансодержащих материалов) происходит даже при действии слабых кислот, как это видно из кривых, приведенных на рис. 48, 49, 50; количество кислоты в опытах рис. 50 — двукратное по отношению к ильмениту, т. е. близкое к нормальному, а в опытах рис. 48 и 49 — 15,5-кратное, т. е. избыточное.

На рис. 50 показано также влияние температуры. Из хода кривых видно, что с повышением концентрации кислоты и температуры обработки скорость реакции быстро возрастает. Падение кривых в области концентрации выше 55—60% объясняется тем, что сернокислые соли титана и железа при этих концентрациях не переходят полностью в раствор. Приведенные данные показывают сравнительно хорошее разложение титановых концентратов 40—50%-ной H_2SO_4 при температуре кипения кислоты, т. е. при 122°. Однако при этом процесс разложения протекает весьма медленно — до 20 час.

Значительно полнее и быстрее разложение концентратов происходит при обработке концентрированной серной кислотой (90—95%-ной), что в определенной степени объясняется также

возможностью повышения при этом температуры разложения до 190—210°.

Растворы сернокислого титана в воде обладают рядом свойств, которые отличают их от обычных растворов — истинных и коллоидных. Так, все растворы сернокислого титана показывают эффект Тиндаля. Осторожное упаривание этих растворов не приводит к образованию кристаллического осадка постоянного состава и обычно заканчивается образованием полужидких или твердых стеклообразных масс, напоминающих типичные гели.

Оказалось также, что растворы сернокислого титана одинакового состава могут весьма сильно различаться по своей устойчивости в зависимости от условий получения, что не должно иметь места при истинных растворах. Весьма характерным в этом отношении является также растворение двуокиси титана в концентрированной серной кислоте, которое отличается от обыкновенных процессов растворения окисей в кислотах и напоминает пептизацию коллоидных веществ. Так, например, растворение 1 вес. ч. TiO_2 в 2,6 вес. ч. H_2SO_4 при температуре выше 120—130° происходит с постепенным увеличением вязкости жидкости до превращения ее в прозрачную пасту. Явление протекает так, как будто бы частицы двуокиси титана поглощают серную кислоту, набухая при этом и образуя коллоидную массу.

Вместе с тем растворы сернокислого титана не обладают структурной вязкостью, не коагулируют при высаливании кислотой, солями и спиртом и при диализе проходят в значительной степени через полупроницаемую перегородку, т. е. ведут себя как истинные растворы.

Противоречивые свойства растворов сернокислого титана пытаются объяснить тем, что титан в сернокислом растворе находится как в ионном, так и в коллоидном состоянии, причем оба эти состояния находятся между собою в равновесии. В концентрированных растворах и сильнокислой среде превалирует ионное состояние, в разбавленных растворах и слабокислой — коллоидное [23].

Растворы сернокислого титана являются сильнокислыми, кислота в них находится как бы в свободном состоянии; для характеристики такого состояния кислоты введен термин *активная кислотность*.

В титановых растворах различают три вида H_2SO_4: а) *свободную*, под которой понимают избыточную кислоту против расчетного количества, необходимого для образования сернокислого титана $Ti(SO_4)_2$ или $TiSO_4$; б) *активную*, представляющую собою сумму свободной кислоты и кислоты, связанной с титаном, и в) кислоту, *связанную с титаном*, которая определяется расчетом, как разность кислоты активной и свободной. Для практических целей имеет значение только активная кислота, которую обычно определяют путем титрования. Активную кислоту характеризуют

весовым отношением $H_2SO_4:TiO_2$, которое называют *кислотным фактором* и обозначают через F. Так, например, растворы сернокислого титана с содержанием 200 *г/л* TiO_2 и 400 *г/л* H_2SO_4 имеют $F = \frac{400}{200} = 2$, растворы с содержанием 150 *г/л* TiO_2 и 270 *г/л* активной H_2SO_4. имеют $F = \frac{270}{250} = 1,8$ и т. д.

Иногда кислотность выражают в процентах избытка кислоты против необходимой для образования титанилсульфата. Кислотность вычисляют по формуле:

$$K = \frac{\text{свободная кислота} \cdot 100}{1,22}$$

где 1,22 — весовое отношение $H_2SO_4:TiO_2$ в титанилсульфате.

Эту формулу можно представить в несколько ином виде, а именно:

$$K = \frac{F - 1,22}{1,22} \cdot 100$$

Так, например, кислотность раствора, содержащего 200 *г/л* TiO_2 и 366 *г/л* H_2SO_4, при $F = 1,83$:

$$K = \frac{1,83 - 1,22}{1,22} = 50\%$$

Растворы сернокислого титана проявляют склонность к старению, которое выражается в их помутнении, и выделению из них осадков даже при недлительном хранении. Растворы, в которых склонность к старению выражена сильно, называются *нестабильными*, в отличие от *стабильных* растворов, которые могут сохраняться продолжительное время, не выделяя коллоидных частиц. Стабильность находится в непосредственной зависимости от концентрации в растворе TiO_2, активной H_2SO_4 и от фактора кислотности. Так, например, растворы, содержащие 120 *г/л* TiO_2 и имеющие F ниже 1,7—1,8, малостабильны. При том же содержании TiO_2, но $F > 1,8$—2,0, растворы стабильны, а растворы, содержащие 180—200 *г/л* TiO_2 (и выше), стабильны даже при $F = 1,7$—1,8, так как в этом случае высокая концентрация активной кислоты предотвращает выпадение коллоидных частиц.

Для производства двуокиси титана применяют растворы сернокислого титана с содержанием 120—200 *г/л* титана, считая на TiO_2 с фактором кислотности ~ 2.

Одним из основных свойств растворов сернокислого титана является их способность к гидролизу при разбавлении или при нагревании с выделением в осадок гидрата окиси титана.

В сильно разбавленных растворах гидролиз протекает на холоду, в концентрированных — лишь при нагревании.

В отличие от солей других металлов гидролиз солей титана может происходить при очень большой концентрации кислоты в маточном растворе до 400—500 *г/л* [24].

Скорость и полнота гидролиза зависят от температуры, концентрации в растворе титана и свободной кислоты, а также его стабильности.

На рис. 51, 52, 53 приведены кривые, характеризующие эту зависимость (концентрация титана в растворе 10%, считая на TiO_2).

Как видно из кривых рис. 52, при 70° гидролиз не проходит, при 90° — весьма слабо и лишь при 100° — со значительной скоростью и полнотой. Дальнейшие повышения температуры до 120° приводят к еще большему ускорению гидролиза.

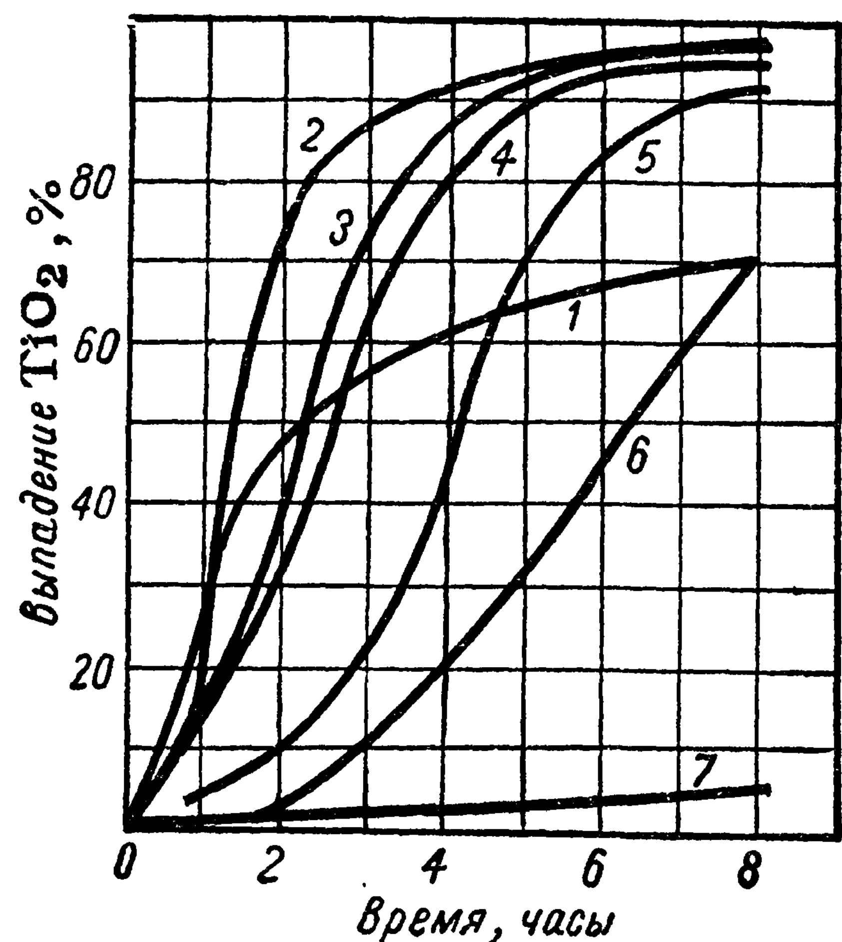


Рис. 51. Влияние кислотности раствора сернокислого титана на скорость гидролиза. Концентрация титана 10% (считая на TiO_2), температура 100°, фактор кислотности раствора *F*:

1 — 1,25; *2* — 1,55; *3* — 1,87; *4* — 1,95; *5* — 2,11; *6* — 2,42; *7* — 2,56.

Кривые рис. 51 показывают, что при факторе кислотности 2,56 гидролиз протекает крайне медленно, при факторе 2,11 — недостаточно полно, при *F* от 1,55 до 1,95 — весьма быстро и полно, причем, чем ниже кислотность, тем полнее.

На кривых рис. 53 показан ход гидролиза двух растворов сернокислого титана (*1* и *3*) одинакового состава с тем различием, что в одном растворе титан находится в стабильном состоянии, в другом — в коллоидном. Стабильный раствор гидролизуется весьма медленно, коллоидный же очень быстро, несмотря на большое содержание в растворе свободной кислоты (фактор кислотности 2,56) [25].

Гидролиз при кипячении в начальный период протекает медленно, после определенного периода, называемого инкубационным, ускоряется и в конечной стадии вновь замедляется. Процессы, происходящие при гидролизе, могут быть в общем виде представлены следующим образом: вначале, в инкубационный период, образуются центры кристаллизации, затем происходит наращивание на этих центрах мицелл двуокиси титана с образованием коллоидного раствора и, наконец, укрупнение частиц и их выделение в осадок.

Для выделения всего или почти всего титана (95—97%) в осадок необходимо кипячение в течение длительного времени (~8 час.), особенно при работе с сильно концентрированными растворами. Необходимость длительного кипячения объясняется трудностью образования в сильнокислых растворах коагуляционных центров, в связи с чем инкубационный период сильно растягивается.

Оказалось, что процесс гидролиза может быть значительно ускорен путем добавления к раствору *зародышей*, служащих центрами кристаллизации. В качестве зародышей предлагались многочисленные соединения, но наибольшее значение имеют зародыши, представляющие собою коллоидные растворы гидроокиси титана; эти зародыши были предложены Мекленбургом [26] и Блюменфельдом [27].

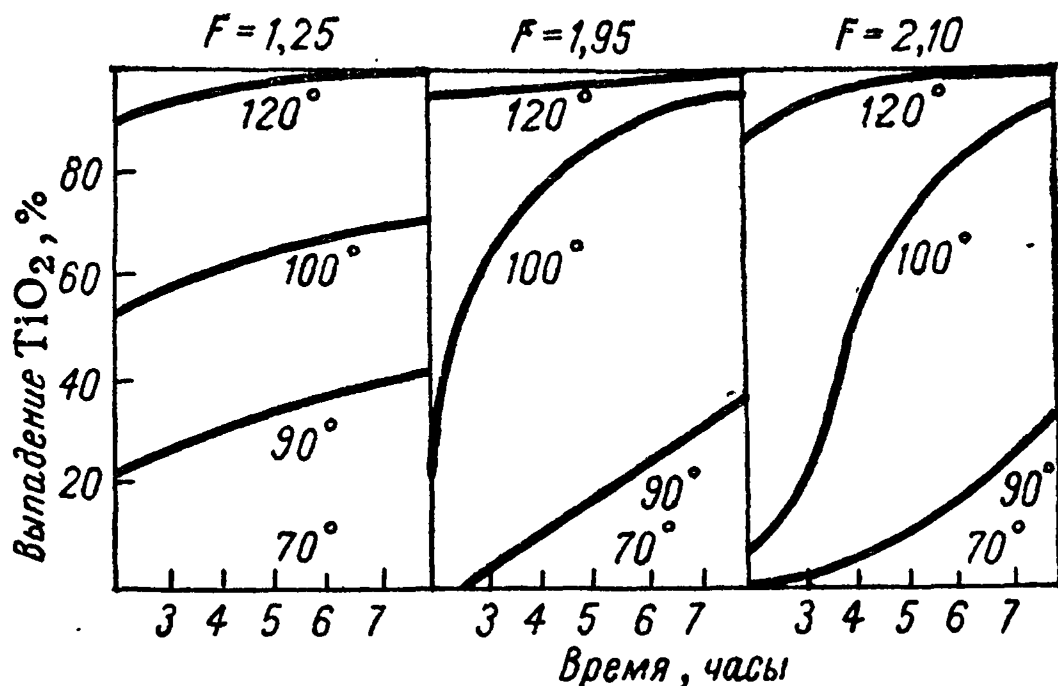


Рис. 52. Влияние температуры раствора сернокислого титана на скорость гидролиза. Концентрация титана в растворе 10%, фактор кислотности раствора F равен 1,25; 1,95 и 2,10.

Чтобы верно направить гидролиз, необходимо наличие в растворе точно соответствующего числа (на единицу TiO_2) зародышей определенного состава. Растворы до гидролиза должны быть свободны от коллоидных примесей. В так называемых нестабильных растворах сернокислого титана уже существуют центры кристаллизации или коагуляции, но как состав, так и количество их переменны, и поэтому гидролиз каждой новой партии в этом случае протекает по-иному.

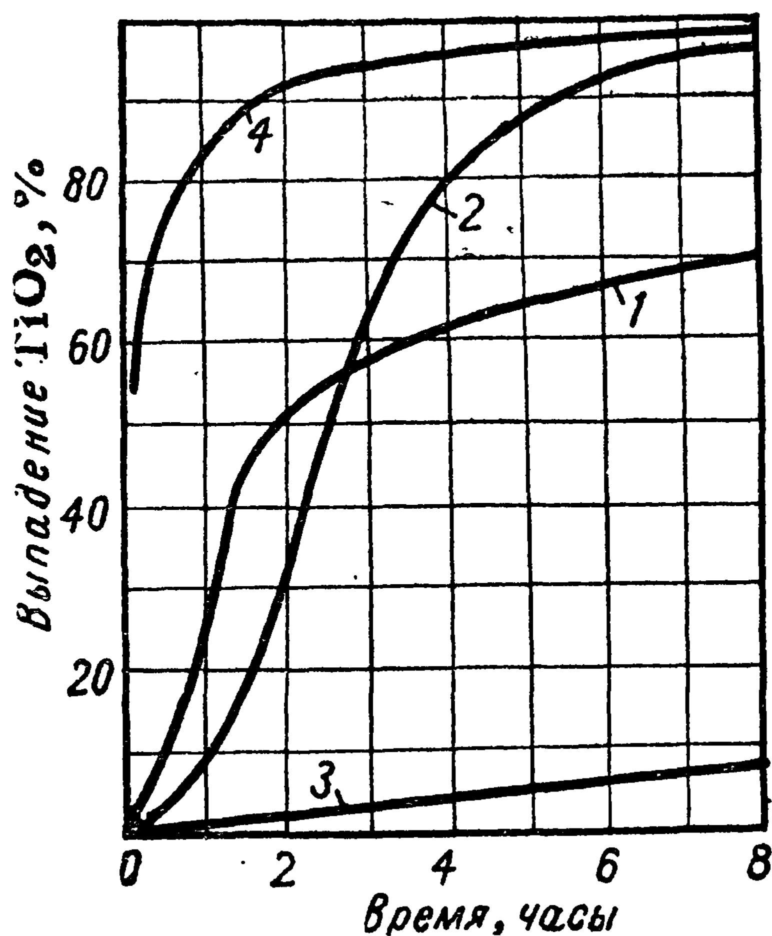


Рис. 53. Влияние кислотности раствора и состояния в нем титана на скорость гидролиза. Фактор кислотности раствора:

1 — 1,25; *2* — 1,95; *3* — 2,56; *4* — 2,56, раствор коллоидный.

Гидраты окиси титана

При обработке на холоду водного раствора солей титана щелочами ($NaOH$, NH_4OH, Na_2CO_3) выпадает гелеобразный осадок гидрата окиси титана. Этот гидрат хорошо растворяется на холоду в органических и разбавленных минеральных кислотах, щелочах, а также растворах солей титана. Образующиеся при этом растворы имеют явно выраженный коллоидный характер.

По своему составу этот гидрат приближается к дигидрату двуокиси титана $TiO_2 \cdot 2H_2O$, или $Ti(OH)_4$.

При старении (например, путем нагрева) гидрат теряет гелеобразный характер, а также способность легко пептизироваться и

растворяться в органических и слабых минеральных кислотах, щелочах и растворах солей титана. Так, например, насыщенный раствор, образующийся при обработке «состарившегося» гидрата 20%-ной H_2SO_4 при 25° содержит лишь 0,5% титана, при обработке 35%-ной H_2SO_4 — 2,25% титана (считая на TiO_2). Полностью он растворяется лишь в концентрированной серной кислоте при нагревании, например, 60—70%-ной H_2SO_4 при 130—140°.

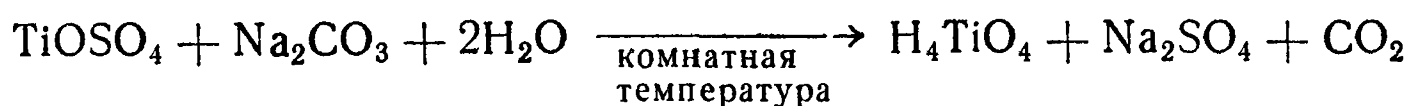
По содержанию связанной воды гидрат при старении приближается к моногидрату $TiO_2 \cdot H_2O$, или $TiO(OH)_2$.

В связи с амфотерным характером гидратов окиси титана с превалированием в них кислотных свойств их рассматривают как титановые кислоты, а именно как ортотитановую, или α-титановую, кислоту H_4TiO_4 и как метатитановую, или β-титановую, кислоту H_2TiO_3.

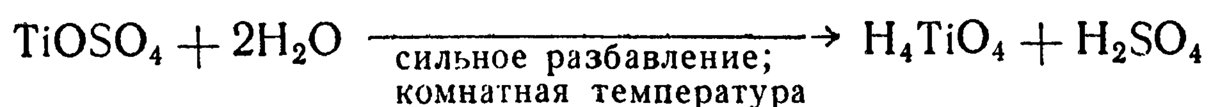
Рентгеноанализ гидратов окиси титана показывает, что орто-кислота является аморфным соединением, мета-кислота обладает слабо выраженной кристаллической структурой, которая полностью совпадает с кристаллической структурой двуокиси титана модификации анатаз.

Это дает основание предполагать, что титановые кислоты в сущности представляют собою двуокись титана в состоянии высокой дисперсности и активности, вследствие чего они прочно удерживают значительное количество воды.

Ортотитановая и метатитановая кислоты получаются из солей титана путем осаждения щелочами или путем гидролиза: орто-кислота — на холоду, мета-кислота — при кипячении:



$$TiOSO_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O \xrightarrow[\text{температура}]{\text{комнатная}} H_4TiO_4 + Na_2SO_4 + CO_2$$



$$TiOSO_4 + 2H_2O \xrightarrow[\text{комнатная температура}]{\text{сильное разбавление;}} H_4TiO_4 + H_2SO_4$$



$$TiOSO_4 + Na_2CO_3 + H_2O \xrightarrow[\text{кипячение}]{} H_2TiO_3 + Na_2SO_4 + CO_2$$



$$TiOSO_4 + H_2O \xrightarrow[\text{кипячение}]{} H_2TiO_3 + H_2SO_4$$

Метатитановая кислота образуется также при обработке металлического титана концентрированной азотной кислотой или перекисью водорода в среде аммиака [28].

Метатитановая кислота является основным промежуточным продуктом при производстве двуокиси титана.

В промышленности она получается исключительно путем гидролиза раствора сернокислого или хлористого титана при кипячении.

Титановые кислоты, получаемые при гидролизе растворов сернокислого титана, адсорбируют значительное количество сернокислых ионов — примерно до 0,3 моля SO_4^{2-} на моль Ti в случае орто-кислоты и 0,1 моля SO_4^{2-} — в случае мета-кислоты.

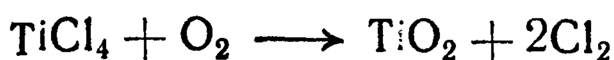
Двуокись титана

Двуокись титана обычно получают прокаливанием метатитановой кислоты: *



$$H_2TiO_3 \xrightarrow{\text{прокаливание}} TiO_2 + H_2O$$

В последние годы приобретает также значение метод получения двуокиси титана путем сжигания четыреххлористого титана в среде кислорода:



$$TiCl_4 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2Cl_2$$

Кристаллическая структура двуокиси титана (анатаз или рутил) зависит от состава исходной соли, применяемой для гидролиза, от условий выделения метатитановой кислоты и главным образом от температуры прокаливания.

Метатитановые кислоты, получаемые при гидролизе растворов сернокислого титана при прокаливании, кристаллизуются сначала в форме анатаза, а затем при сильном повышении температуры и продолжительности прокаливания переходят в рутил.

По данным рентгеноанализа, образование кристаллической решетки начинается при 480° (этому сопутствует начало выделения SO_3), при 650—800° спектр всех продуктов соответствует анатазу, а при 915—950° — рутилу.

Влияние длительности прокаливания видно из того, что при 600° в течение 100 час. получается продукт низкой кристаллизации, а при 900° полный спектр анатаза образуется уже через час. Переход в рутил при 800° требует прокаливания в течение 4 час., при 900—950° — 0,7 часа [29].

При гидролизе водных растворов четыреххлористого титана образуется метатитановая кислота, которая переходит в рутил даже при низких температурах, например при прокаливании в течение 10 час. при 490°. Также образуется модификация рутил при гидролизе паров $TiCl_4$ с парами воды при 450°. **

---

* В случае применения $TiCl_4$ как исходного сырья для производства TiO_2 операции гидролиза и прокаливания могут быть совмещены: газообразный $TiCl_4$ реагирует с парами воды при высокой температуре; при этом вслед за гидролизом происходит обезвоживание гидрата и превращение его в двуокись титана.

Двуокись титана может также получаться разложением при прокаливании двойных сернокислых солей титана и щелочных металлов, образующихся при осаждении титана из промышленных растворов с помощью сульфатов щелочных металлов:



$$2TiOSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{\text{прокаливание}} 2TiO_2 + 2SO_3 + 2K_2SO_4 + 5H_2O$$



$$TiOSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{\text{прокаливание}} TiO_2 + 2NH_3 + 2SO_3 + 2H_2O$$

Сернокислый калий, образующийся при прокаливании двойной соли калия и титана, удаляется промывкой.

** При гидролизе в газообразной фазе с быстрым удалением образующейся HCl, можно из $TiCl_4$ получить TiO_2 модификации анатаз. Такие результаты получаются, например, при испарении в камере раствора $TiCl_4$ (с концентрацией 300 *г/л*) и пропуска через камеру тока воздуха, нагретого до 400—500°.

Интересно отметить, что при длительном кипячении растворов $TiCl_4$ непосредственно получается метатитановая кислота со структурой рутил без промежуточного образования анатаза.

Продукты гидролиза азотнокислого титана также легко переходят при прокаливании в модификацию рутил.

Таким образом, метатитановая кислота, получаемая в присутствии одновалентных анионов (Cl^-, NO_3^-), значительно легче переходит в модификацию рутил, чем полученная в присутствии двухвалентных анионов (SO_4^{2-}). Можно предположить, что ионы SO_4^{2-}, которые остаются в метатитановой кислоте, получаемой при гидролизе растворов сернокислого титана (см. стр. 172), уменьшают подвижность атомов, в связи с чем образуются агрегаты, которые затем переходят в анатаз.

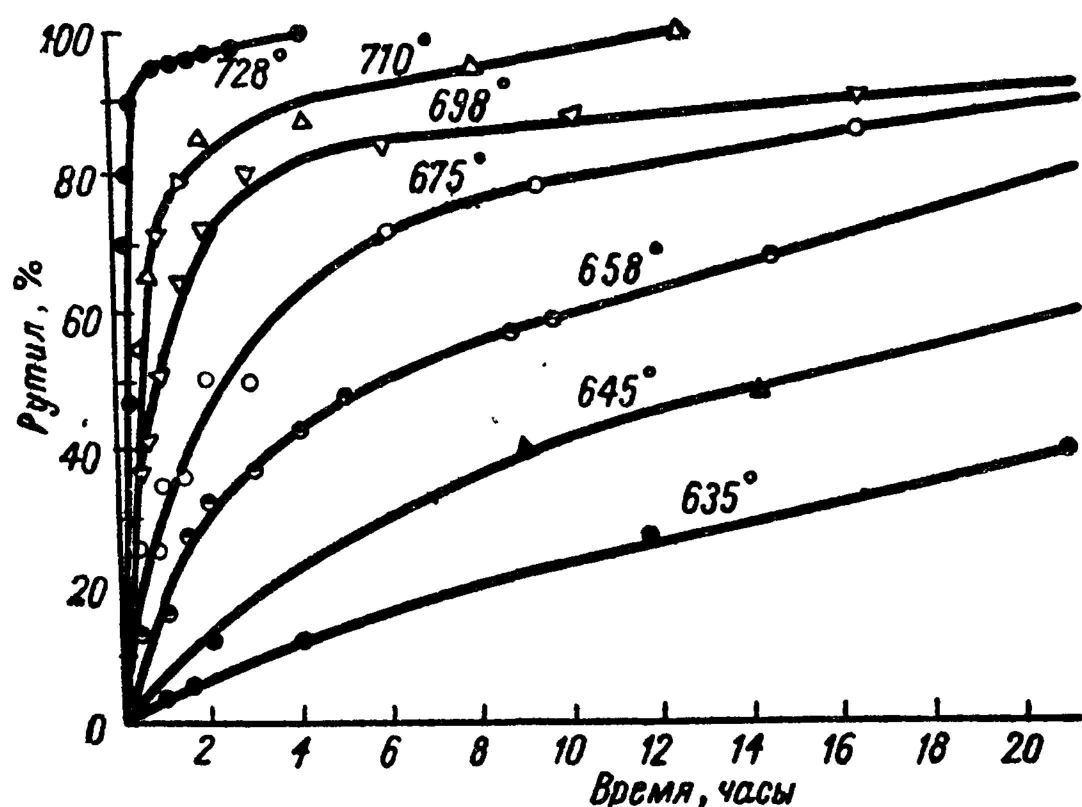


Рис. 54. Скорость перекристаллизации чистого анатаза в рутил в зависимости от температуры прокаливания.

Следует отметить, что некоторые другие анионы, как например PO_4^{3-}, также способствуют образованию формы анатаз.

Из приведенных данных видно, что при высокой температуре во всех случаях происходит перекристаллизация анатаза в рутил, причем температура перехода зависит в значительной степени от присутствия тех или иных адсорбированных примесей.

При получении чистой метатитановой кислоты (свободной от примесей), например окислением чистого металлического титана перекисью водорода в аммиачном растворе, температура перехода анатаза в рутил находится в пределах 610—730°.

Ниже 610° не наблюдается никакого превращения, при 730° оно происходит очень быстро [30].

На рис. 54 показана скорость перехода чистого анатаза в рутил при различных температурах.

Двуокись титана модификации брукит искусственным путем обычно не получается, что объясняется ее неустойчивостью. Образование брукита в природе приписывают действию неизвестных стабилизаторов.

Недавно, однако, была установлена возможность искусственного получения брукита путем гидролиза эфиров титановой ки-

слоты — тетраэтилового и тетрабутилового [$Ti(OR)_4$, где R — органический остаток] и нагревания образующейся метатитановой кислоты при 500°. Полученная при этом двуокись титана состоит из смеси модификаций анатаз и брукит в примерном отношении 3 : 1 [22].

Сырье

Титан относится к весьма распространенным элементам, его содержание в земной коре примерно 0,6%, т. е. больше углерода, серы, хлора, марганца.

Известно свыше 60 минералов, содержащих титан в виде двуокиси, — титанатов, титаносиликатов и титанониобатов; к наиболее распространенным минералам относятся рутил, ильмениты, титаномагнетит, сфен, перовскит, лопарит.

Рутил

Представляет собою двуокись титана TiO_2, обычно с примесью закиси и окиси железа (до 10%), иногда и ильменита. В качестве примесей встречаются также олово (до 1,5%), ванадий, ниобий, тантал.

Цвет рутила — красно-коричневый, удельный вес колеблется (в зависимости от состава и содержания изоморфных примесей) от 4,2 до 5,2.

Месторождения рутила, в общем весьма ограниченные, сосредоточены преимущественно в прибрежно-морских песках; они имеются на Скандинавском полуострове, в Канаде, Бразилии, Австралии и СССР. Наибольшее количество рутила — до 70—80% мировой добычи — в настоящее время добывается в Австралии (~70 тыс. *т*).

Рутил в виде концентрата с содержанием до 95% TiO_2 потребляется главным образом металлургической промышленностью для производства твердых сплавов.

Ильмениты и титаномагнетиты

Ильменит представляет собою метатитанат железа — $FeTiO_3$, расчетное содержание TiO_2 в нем 52,66%.

При длительном выветривании за счет перехода двухвалентного железа в трехвалентное и выноса его происходит обогащение ильменита титаном (так называемая лейкосенизация); содержание TiO_2 в таких ильменитах достигает 60—65% и более.

В чистом виде ильменит встречается редко, обычно в нем содержится примесь окислов большого количества металлов — железа, магния, марганца, ванадия, хрома, алюминия и др.; большая часть примесей находится в изоморфном состоянии с $FeTiO_3$. Особенно значительно содержание в ильмените окислов железа, пре-

имущественно окиси-закиси железа — магнетита, иногда и окиси железа — гематита. Смесь ильменита с магнетитом ($FeTiO_3$ — Fe_3O_4) известна под названием *титано-магнетитов*, а с гематитом — *гематито-ильменитов* ($FeTiO_3$ — Fe_2O_3).

Иногда к ильменитам относят такие титансодержащие минералы, в которых железо находится только в окисной форме — *псевдобрукит* $2TiO_2 \cdot 3Fe_2O_3$ и *аризонит* $TiO_2 \cdot Fe_2O_3$.

Так, например, ильмениты Бразилии в основном относят к аризонитам.

Ильменит — наиболее распространенный из всех минералов титана; огромная масса титана, содержащаяся в земной коре, сосредоточена в ильмените.

Ильменитовые, титаномагнетитовые и гематитоильменитовые руды являются основным видом сырья для производства двуокиси титана. Они встречаются в виде огромных скоплений с запасами ильменита в отдельных месторождениях в десятки, а иногда и сотни миллионов тонн [31].

Наиболее распространенными являются месторождения ильменитов и титаномагнетитов в виде *россыпей*, образовавшихся в результате выветривания различных горных пород, содержащих титановые минералы.

Розмыв этих продуктов выветривания приводит к образованию речных и прибрежно-морских россыпей, так называемых ильменитовых и титаномагнетитовых песков.

Большое значение имеют такие *рудные* месторождения титаномагнетитов, которые особенно многочисленны в районах вулканических пород.

К месторождениям титаномагнетитов, образовавшихся в результате выветривания горных пород, относится россыпь в районе Волыни (УССР). Содержание двуокиси титана в ильмените из этих месторождений составляет в среднем 50—52%.

Большинство прибрежно-морских россыпей титаномагнетитов расположено в странах с влажным (тропическим или субтропическим) климатом — на побережьях Австралии, Индонезии, Индии, Африки, Южной Америки и частично в США (Штат Флорида). Из них добывается не менее 40% мировой добычи ильменита (без СССР); они являются также главным источником добычи рутила и некоторых других ценных минералов — циркона, моноцита.

Многие из этих месторождений чрезвычайно мощны, как например в провинции Траванкор (Индия), где залежи исчисляются в 500 млн. *т* при содержании 40—70% ильменита. Считают, что эти россыпи неисчерпаемы, так как они постоянно обогащаются за счет промыва и сортировки в штормовые периоды убогих песков.

В СССР месторождения титаномагнетитовых песков имеются в районе Днепро-Донецкой и Причерноморской впадин.

Большие запасы рудных месторождений имеются в Канаде, СССР, Скандинавии, Бразилии. Содержание титана в этих рудах

колеблется в широких пределах — примерно 6—35%; для производства двуокиси титана используются руды с содержанием не менее 13—14% TiO_2. Наиболее типичным представителем месторождений этого типа является Кусинское на западном склоне Южного Урала.

Средний химический состав этих руд (в %):

TiO_2	14,21	S	0,122	Cr_2O_3	0,67
FeO	27,6	P	0,01	CaO	3,33
Fe_2O_3	48,2	SiO_2	3,18	MnO	0,50
V_2O_5	0,65	Al_2O_3	2,98	$K_2O + Na_2O$	0,12

Содержание ильменита в сплошных рудах составляет 23—33%.

К рудным месторождениям относятся также мощные залежи гематито-ильменитов, открытые сравнительно недавно в районе озера Аллард близ Квебека в Канаде. Запасы руд этого месторождения составляют примерно 150 млн. *т*. Богатые руды содержат примерно 75% ильменита, 20% гематита и 5% других минералов; концентрация двуокиси титана в них 32—36%, железа 39—43%.

Титановые руды обычно являются комплексными и содержат пустую породу, в связи с чем они нуждаются в предварительном обогащении, которое может быть произведено различными методами в зависимости от свойств руд. Так, например, для Кусинских титаномагнетитов первой стадией обогащения обычно является магнитная сепарация, при которой происходит выделение из руды железного концентрата; эта операция основана на различии магнитной проницаемости компонентов (магнетит 40,2; ильменит 24,7; рутил 0,4; силикаты 0,2). Удаление пустой породы из ильменитовой руды или из немагнитной фракции после сепарации титаномагнетитов достигается мокрым путем на концентрационных или сотрясательных столах.

В результате обогащения наряду с ильменитовым концентратом образуется ванадий, содержащий магнетитовый концентрат.

В случае использования ильменитовых песков вначале путем гравитационного обогащения извлекаются тяжелые минералы (до 90%), из которых затем электростатическими методами выделяются ильменит и рутил, как проводники; отделение ильменита от рутила производится электромагнитной сепарацией.

Обогащение титановых руд может производиться также металлургическими методами, дающими возможность непосредственно перерабатывать руду на чугун или железо и титансодержащий шлак.

Опыты восстановительной плавки титановых руд в смеси с углем в доменных печах с целью выплавки железа и выделения титана проводились в течение почти 100 лет, однако они были неудачными из-за большой вязкости получаемых шлаков.

В последние годы освоена плавка титаномагнетитовых руд в электропечах при 1500—1700° с получением текучих шлаков. При

работе по этому методу можно получать шлаки с большим содержанием титана — до 70—80% за счет резкого ограничения количества добавляемого флюса и применения небольшого количества малозольного угля.

Метод электроплавки представляет особый интерес для переработки руд, трудно поддающихся обогащению обычными методами.

Это имеет место в случае гематитоильменитов, содержащих большое количество гематита Fe_2O_3, трудно отделяемого магнитной сепарацией, вкрапления кристаллов Fe_3O_4, твердого раствора TiO_2 и Fe_3O_4, а также малого содержания TiO_2 в руде (6—7%).

Метод электроплавки титановых руд впервые применен в Канаде для переработки богатых гематитоильменитов с содержанием 32—36% TiO_2. При электроплавке этих руд получаются богатые титанистые шлаки с содержанием 65—75% TiO_2 [32].

Состав некоторых ильменитовых концентратов и шлаков (в %), применяемых для производства двуокиси титана, приведен в табл. 17.

ТАБЛИЦА 17

Химический состав	Норвежский ильменит	Уральский ильменит	Индийский ильменит		Титанистые шлаки
			месторождение Траванкор	месторождение Квилон	
TiO_2	42,3	44,0	54,3	60,3	64,5
FeO	33,9	31,4	26,0	9,7	12,7
Fe_2O_3	12,9	16,9	15,5	24,8	
SiO_2	3,5	1,8	1,4	1,4	4,5
Al_2O_3	1,8	—	1,1	1,0	7,32
MgO	1,6	2,76	0,85	0,65	9,82
MnO	0,35	0,72	0,40	0,40	—
P_2O_5	0,01	0,15	0,25	0,17	—
CaO	0,20	—	0,08	0,15	0,60
Cr_2O_3	0,07	0,05	0,07	0,14	0,12
CuO	0,08	0,66	0,01	—	—
ZrO_2	0,03	—	2,18	0,60	—
V_2O_5	0,40	—	0,20	0,25	0,61
PbO	0,01	—	0,02	—	—
WO_3	0,001	0,005	0,004	0,005	—

Сфен и перовскит

Сфен, или *титанит*, представляет собою титаносиликат состава: $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, или $CaTiSiO_5$. Часть CaO иногда замещена FeO. В качестве незначительных примесей сфен содержит железо, магний и редкие земли. Его уд. вес 3,40—3,56, твердость 5—5,5, цвет в основном бурый и золотистый, но встречаются разновидности и других цветов [33].

Месторождения сфена встречаются в США, Канаде, на Мадагаскаре и в СССР. Содержание сфена в породе (обычно апатитовой) примерно 30—35%, TiO_2 12—20%.

После обогащения сфена получается концентрат, состоящий из 75—80% сфена, 8—10% эгерина, 1,5—3% апатита и малого количества других минералов.

Примерный химический состав концентрата (в %):

TiO_2	30—33	Al_2O_3	1,5—2,5	$K_2O + Na_2O$ . . .	1—2
SiO_2	27—29	FeO	2,0—4,0	MgO	1
CaO	27—29	P_2O_5	1	ZrO_2	0,4

Σ редкоземельных элементов (цериевая группа) . . . . . 0,8—2,0

Перовскит представляет собою титанат кальция $CaO \cdot TiO_2$, или $CaTiO_3$. Он содержит примесь железа, кремния, а также магния, марганца, редких земель (церия, лантана и др.) до 2—5%, считая на CeO_2. Разновидность перовскита, содержащая ниобий, тантал, торий и др., известна под названием *кнопита*. Уд. вес перовскита 3,95—4,04, а кнопита 4,11—4,29, твердость 5,2—5,6, цвет серовато-черный.

Месторождения перовскита находятся в Швеции, в СССР, содержание TiO_2 в руде 13—18%. Перовскит легко поддается обогащению, в результате которого получается концентрат примерно следующего состава (в %):

TiO_2	44—48	SiO_2	5,7—7,8	MgO	2,5
CaO	34,6—36,8	Fe_2O_3	4,5—6	Al_2O_3	0,9
				$K_2O + Na_2O$ . . .	1 [34]

Лопарит является одним из минералов обширной группы титанониобатов, содержащих титан наряду с ниобием и танталом; они обычно содержат также редкие земли.

Примерный состав концентрата (в %):

TiO_2	39,2	CaO	4,2—5,2	ThO_2	0,5—0,6
Nb_2O_5	11,0	Na_2O	7,8—9,9	U	0,03—0,05
CeO_2	16—19	K_2O	0,2—0,7	SiO_2	0,2—0,7

Технологический процесс

Основное промышленное значение имеет метод получения титановых пигментов (двуокиси титана и смешанных титановых пигментов) из растворов сернокислого титана.

Этим же методом обычно производятся и непигментные сорта двуокиси титана.

В последние годы приобретают значение методы получения двуокиси титана из четыреххлористого титана.

В качестве сырья при производстве двуокиси титана применяют ильменитовые и титаномагнетитовые концентраты, а также титанистые шлаки.

Метод получения двуокиси титана из сернокислого титана

Технология получения TiO_2 по этому методу состоит из многочисленных операций, группирующихся вокруг трех основных процессов:

1) получение растворов сернокислого титана;
2) получение метатитановой кислоты;
3) прокаливание метатитановой кислоты и обработка прокаленного продукта.

Растворы сернокислого титана получаются путем разложения титансодержащих материалов концентрированной серной кислотой и очистки полученных растворов. Метатитановая кислота получается путем гидролиза растворов сернокислого титана и отмывки осадка от примеси.

Получение растворов сернокислого титана. Процесс получения растворов сернокислого титана состоит из следующих операций: разложение титановых концентратов, выщелачивание плава, восстановление трехвалентного железа, осветление растворов, выделение железного купороса, контрольная очистка растворов.

Для разложения применяется тонко размолотый ильменит с почти полным прохождением через сито в 10 000 *отв/см²*.

Для достижения тонкого, равномерного помола ильменитовый концентрат перед помолом подвергают сушке обычно в барабанной сушилке, обогреваемой мазутом или генераторным газом. Так как перегрев концентрата может вызвать затруднения при разложении, сушку производят при невысокой температуре. Высушенный концентрат затем размалывают в трубчатой шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с воздушным сепаратором; во избежание пыления в мельнице поддерживают небольшое разрежение.

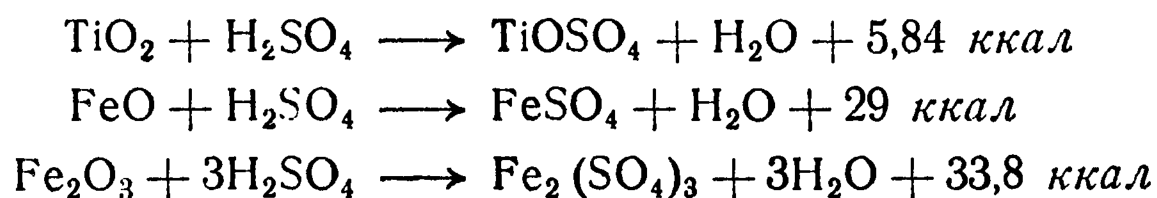
Разложение имеет целью извлечение титана из концентрата с переводом его в водорастворимое состояние и является самой важной операцией в производстве двуокиси титана. Чтобы правильно провести эту операцию, необходимо предусмотреть условия, при которых достигается почти полное извлечение титана, легкая растворимость его сернокислой соли в воде, получение устойчивых концентрированных (по титану) растворов с оптимальной кислотностью, т. е. с фактором кислотности 2. Необходимо также стремиться к расходованию для разложения минимального количества кислоты.

Как указывалось выше, ильменитовые концентраты разлагаются и неконцентрированной серной кислотой, например 40—50%-ной. Однако это разложение протекает весьма медленно и при избыточном количестве кислоты: ~ 2 вес. ч. H_2SO_4 на 1 вес. ч. концентрата, в связи с чем получаются сильнокислые растворы сернокислого титана, малопригодные для практических целей.

Ввиду этого для разложения применяют концентрированную кислоту.

Раньше разложение производили в железных котлах или чашах с огневым обогревом, куда загружали кислоту, а после ее нагрева при энергичном размешивании — размолотый ильменит. После окончания реакции загустевшую, сильно вязкую массу выгружали и выщелачивали.

В дальнейшем было установлено, что при разложении ильменита нет необходимости в сильном подогреве массы, так как реакция образования сульфатов титана и железа протекает с большим выделением тепла:



$$TiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + H_2O + 5{,}84 \text{ ккал}$$

$$FeO + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2O + 29 \text{ ккал}$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 33{,}8 \text{ ккал}$$

Количество выделяющегося тепла больше, если соли выпадают в твердом виде.

В связи с этим можно ограничиться лишь слабым подогревом массы до температуры начала реакции, причем подогрев может осуществляться паром даже низкого давления (3—4 *атм*), после чего разложение происходит за счет экзотермичности реакции без подвода тепла извне. Ввиду этого можно производить разложение не в чашах или котлах с огневым обогревом, крайне неудобных при крупном заводском производстве, а в специальных реакторах.

В настоящее время разложение производится в реакторе, представляющем собою стальной бак с коническим дном, футерованным двумя слоями кислотоупорных плиток. К конусу реактора подведены две трубы, из которых одна присоединена к небольшому коллектору и предназначена для подачи в реактор воздуха, пара и воды, а другая служит для спуска готового раствора. На крышке реактора имеется люк для загрузки ильменита, штуцер для залива кислоты и вентиляционная труба, соединяющая реактор с атмосферой. Схема реактора приводится на рис. 55.

Ход процесса при разложении следующий. В реактор загружают концентрированную серную кислоту, так называемое купоросное масло (92—94% H_2SO_4), включают через коллектор сжатый воздух и при постоянном перемешивании загружают ильменит. Затем в течение короткого времени (20—30 мин.) производят подогрев массы до 125—135° путем ввода через коллектор пара с давлением 3—4 *атм*. Во время подогрева воздух выключается. После нагрева прекращают подачу пара и вновь включают сжатый воздух. Иногда подогрев купоросного масла производится не паром, а путем добавления к нему небольшого количества воды из расчета снижения концентрации серной кислоты до 90%, при этом подогрев происходит за счет тепла, выделяющегося при разбавлении кислоты.

При температуре массы 125—135° начинается экзотермическая реакция, температура в течение нескольких минут повышается до 180—200°, и происходит очень бурное разложение с выделением большого количества паров и газов, сильным вспениванием и увеличением объема массы. Образующиеся пары и газы часто не успевают удалиться через вентиляционную трубу и заполняют помещение, иногда даже происходит выброс массы из реактора.

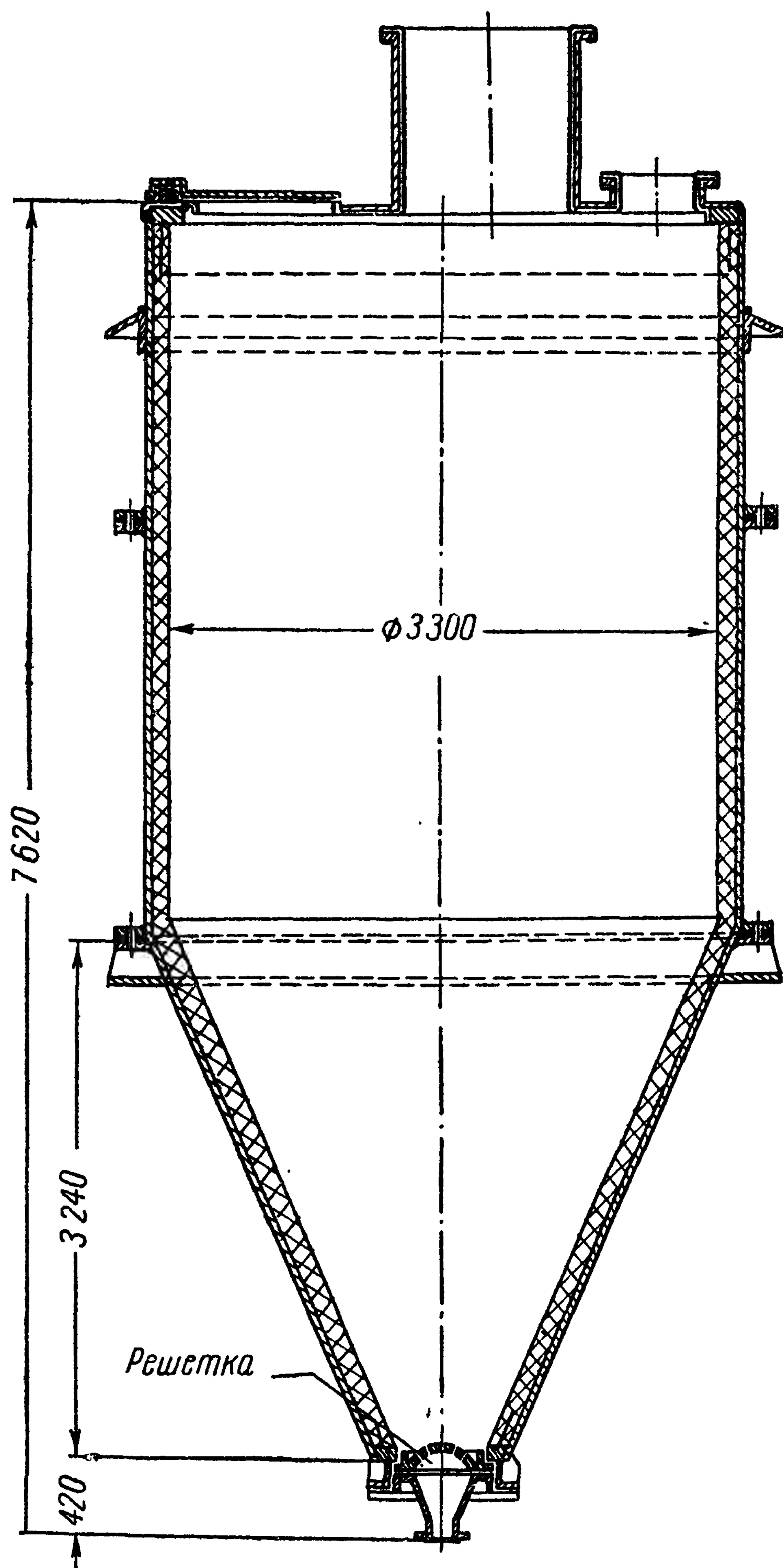


Рис. 55. Аппарат для разложения ильменита.

После окончания бурной реакции масса оседает до первоначального положения и через несколько (3—5) минут затвердевает в виде твердого плава.

С целью получения пористого плава, легко пропускающего воздух и воду, необходимо во время затвердевания пропускать через массу сильную струю воздуха. В отсутствие воздуха плав получается плотным, непористым и очень трудно выщелачивается водою.

После затвердевания прекращают подачу воздуха и оставляют массу на 2—3 часа для «вызревания» и охлаждения.

Разложение концентрата обычно происходит на 96—97%, из них на 85—87% во время основной, так называемой главной реакции и 8—10% во время вызревания.

Плав, получаемый после разложения, состоит в основном из титанолсульфата, сернокислого железа и некоторого количества серной кислоты.

После охлаждения плава до 90—110° производят выщелачивание образующихся сернокислых солей водою, добавляемой вначале в конус через толщу плава, а затем через трубу в крышке реак-

тора при энергичном размешивании сжатым воздухом. Температура раствора во время выщелачивания должна находиться в пределах 55—65°; снижение температуры замедляет выщелачивание, а повышение приводит к уменьшению стабильности раствора, а иногда даже к частичному его гидролизу; длительность операции выщелачивания 3—4 часа.

При крупном производстве двуокиси титана применяются реакторы емкостью до 90 *м*³ с загрузкой в них для каждой операции ~ 18 *т* ильменитового концентрата и 24—26 *т* купоросного масла.

Растворы, получаемые после выщелачивания плава, состоят из сернокислых солей титана и железа, причем соли железа находятся в двух- и трехвалентной форме.

Присутствие солей трехвалентного железа в растворе недопустимо, так как они осаждаются при гидролизе совместно с метатитановой кислотой и сильно загрязняют двуокись титана; удаление же этих солей из раствора невозможно. В связи с этим после выщелачивания с помощью металического железа производится восстановление сернокислой окиси железа $Fe_2(SO_4)_3$ в соль закиси $FeSO_4$ которая затем может быть в значительной степени удалена из раствора путем кристаллизации.

Для восстановления следует применять железо с сильно развитой поверхностью, как например стружки или отходы тонкого листового железа; их помещают в корзину из нержавеющей стали, опускают в раствор после выщелачивания и выдерживают в течение 1,5—2,5 час. при слабом размешивании (воздухом) до полного перехода Fe^{3+} в Fe^{2+} и частично Ti^{4+} в Ti^{3+}. Наличие в растворе небольшого количества Ti^{3+} (примерно 3—5 *г/л*) устраняет при всех дальнейших операциях вплоть до окончания гидролиза образование в растворе Fe^{3+}.

Количество железа, которое необходимо для восстановления, зависит от содержания в концентратах железа в окисной форме.

Разложение ильменита может производиться и по другому, так называемому непрерывному, методу. Непрерывный метод разложения предлагался в разных вариантах. В настоящее время он осуществляется в аппарате типа двухвального смесительного шнека. Ход процесса следующий. Ильменит смешивается с 20%-ным олеумом в бачке, снабженном мешалкой и охлаждаемом во избежание разогрева массы. Из бачка суспензия тонкой, регулируемой струей поступает через дозатор в железную трубку, куда одновременно еще более тонкой струей поступает вода в количестве, необходимом для разбавления олеума до 90%-ной H_2SO_4.

Теплота, выделяемая при разбавлении олеума, стимулирует реакцию разложения, вследствие чего происходит загустевание суспензии. Образующаяся сметанообразная масса стекает в шнек, где она затвердевает, измельчается и продвигается вперед с помощью рабочих лопастей, вращающихся с разной скоростью. На рис. 56 дана схема разложения по непрерывному методу.

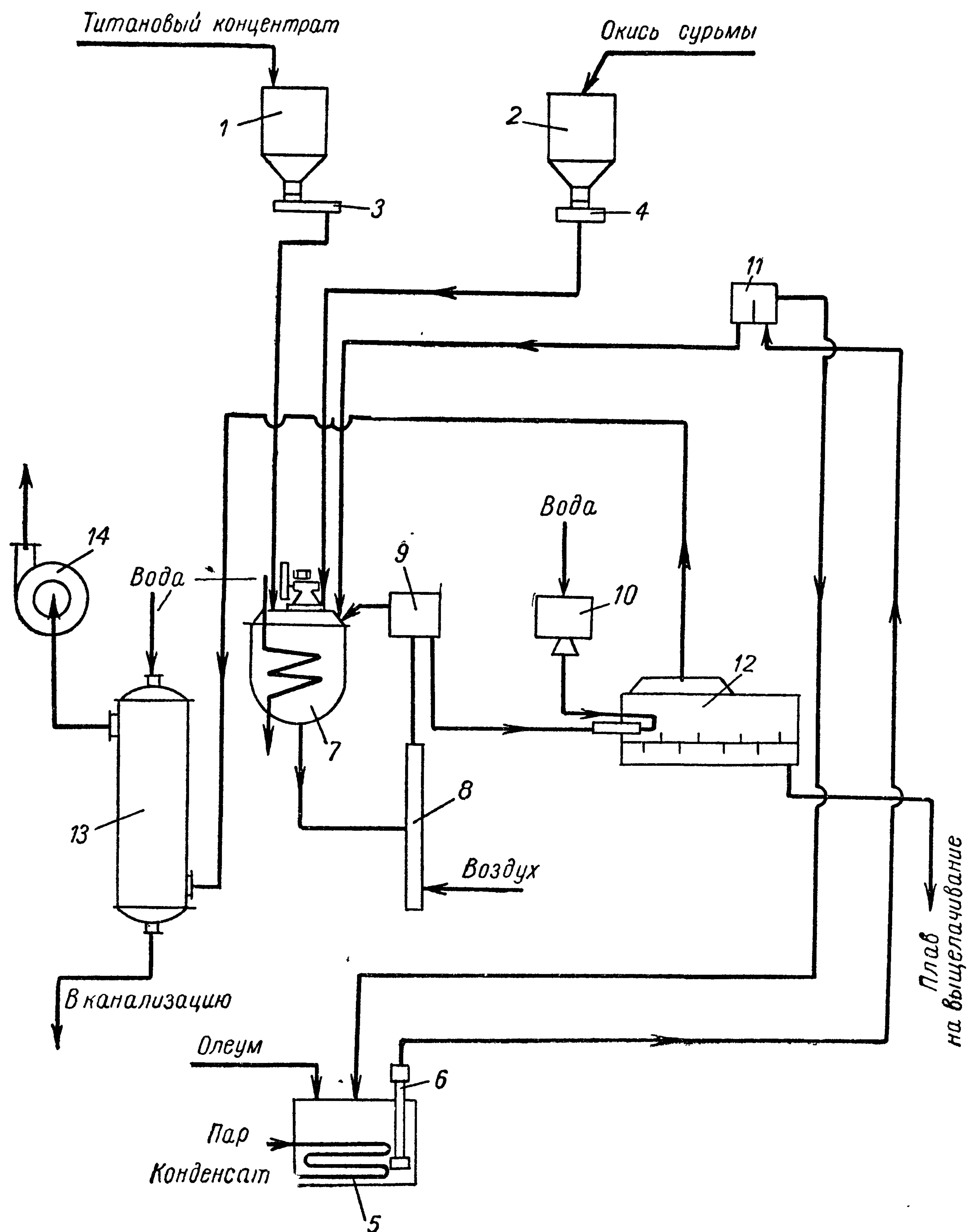


Рис. 56. Схема непрерывного разложения титанового концентрата (ильменита):

1 — бункер для титанового концентрата; 2 — бункер для окиси сурьмы; 3 — дозирующий шнек; 4 — дозатор окиси сурьмы; 5 — хранилище для олеума; 6 — погружной насос; 7 — смеситель олеума и концентрата; 8 — эрлифт; 9 — дозатор смеси олеума и концентрата; 10 — дозатор воды; 11 — дозатор олеума; 12 — аппарат для непрерывного разложения; 13 — скруббер для улавливания газов; 14 — вентилятор.

Порошкообразный плав, полученный по этому методу, легко поддается выщелачиванию, которое обычно производится непрерывно в системе, состоящей из нескольких (3—4) баков с мешалкой для тщательного перемешивания.

Для восстановления солей трехвалентного железа во второй и третий бак добавляется некоторое количество железных или чугунных опилок посредством специального дозирующего устройства.

При работе по непрерывному методу необходимо применить ильменит более тонкого размола, чем при периодическом методе разложения; ильменит должен почти полностью проходить через сито в 16 000 *отв/см*^{2} (остаток не более 0,5%).

Растворы, полученные после выщелачивания и восстановления, обычно содержат 110—120 *г/л* сернокислого титана, считая на TiO_2, 90—100 *г/л* железного купороса, считая на Fe, 220—240 *г/л* активной серной кислоты, 18—24 *г/л* нерастворимого остатка (шлама). Кислотный фактор раствора соответствует примерно 2, стабильность — 400—500 (стабильность выражают в миллилитрах воды, которые при смешивании с 1 *мл* раствора сернокислого титана вызывают помутнение раствора).

Снижение концентрации TiO_2 в растворе невыгодно и, кроме того, приводит к уменьшению стабильности. Повышение концентрации затруднено из-за сильной вязкости получаемого раствора и предельного содержания в нем сернокислого железа.

Растворы, получаемые после выщелачивания и восстановления, необходимо освободить от нерастворимых примесей (шлама) и от избыточного количества сернокислого железа.

Нерастворимые примеси состоят в основном из кремневой кислоты и неразложенной руды, причем часть их находится в крупнодисперсном состоянии и легко осаждается, часть же — в виде тонкодисперсной взвеси. Осаждение тонкодисперсных частиц может быть достигнуто лишь при их коагуляции соединениями, обладающими отрицательным зарядом, противоположным положительному заряду частиц; к таким соединениям относятся клей, альбумин, протеин, некаль и др. Часто для отделения взвешенных частиц применяют сернистую сурьму, которую получают следующим образом: вместе с ильменитом в реактор вначале добавляют сурьму или окись сурьмы в количестве ~ 1% по отношению к TiO_2. Затем в аппарат, где производится осветление раствора, добавляют сернистый натрий или сернистое железо. Коагуляция частиц происходит под действием Sb_2S_3, а также выделяющейся при этом серы:



$$Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2S \longrightarrow Sb_2S_3 + 3H_2SO_4$$

Сернистая сурьма выделяется в виде объемистого осадка, который увлекает коагулированные частицы.

Отделение раствора от коагулированных частиц производится путем их фильтрации или отстаивания. В производстве большого

масштаба применяется метод отстаивания в непрерывно действующих сгустителях, в которые добавляется коагулянт. Раствор, проходя непрерывно через сгустители, освобождается от крупнодисперсных взвешенных частиц и направляется на дальнейшие операции. Сгущенный шлам выводится из нижней части сгустителя и разбавляется водою с целью извлечения из него сернокислого титана, который увлекается им в заметном количестве.

Разбавленный водою раствор сернокислого титана отделяют от шлама фильтрацией на вакуум-фильтре с намывным слоем или на сгустителях, работающих по системе противотока. Полученный разбавленный раствор сернокислого титана применяют для первичного выщелачивания плава после разложения. Отмытый шлам направляют в отвал.

Разбавление шлама водою должно производиться осторожно во избежание частичного гидролиза раствора.

Температура раствора $TiSO_4$ в течение всего процесса осветления должна находиться в пределах 60—65°; снижение температуры приводит к кристаллизации железного купороса.

Растворимость $FeSO_4$ зависит от содержания в растворе H_2SO_4, TiO_2 и от температуры. Для растворов с концентрацией 120 *г/л* TiO_2 и 240 *г/л* H_3SO_4 растворимость $FeSO_4$ в зависимости от температуры выражается следующими данными:

Температура, °С	30	20	14	10	5	0	—6
$FeSO_4$, считая на Fe, *г/л*	88	70	48	43	35	25	14

Охлаждение растворов производится с 50—60° (ниже температуру не следует опускать из-за возможности кристаллизации железного купороса в баках, трубопроводах и т. д.) примерно до 10° и осуществляется в кристаллизаторах. Вследствие склонности железного купороса прочно прирастать ко всем теплоотнимающим поверхностям, коэффициент теплопередачи и производительность аппаратов быстро падает. При крупном производстве применяют непрерывно действующие вакуум-кристаллизаторы, где эти явления не имеют места.

Многокорпусная или многоступенчатая вакуум-кристаллизационная установка, показанная на рис. 57 и 58, работает непрерывно. Установка состоит из нескольких последовательно соединенных кристаллизаторов *1*, *2*, *3*, по которым протекает раствор под действием вакуума. Испарение и конденсация в кристаллизаторах протекает ступенчато, поэтому в каждом из аппаратов поддерживается различный вакуум и температура.

Температура раствора сернокислого титана, поступающего на кристаллизационную установку (из питающего бака *4*), 55—60°. В первом кристаллизаторе температура снижается до 37°, во втором — до 25°, в третьем — до 15°.

Основной конденсатор *5* разделен на две ступени перегородкой с гидравлическим затвором, вследствие чего из одной

ступени в другую может протекать жидкость, но не может проходить пар.

Аппарат 1 присоединен к нижней части основного конденсатора 5, а аппарат 2 — к верхней части того же конденсатора.

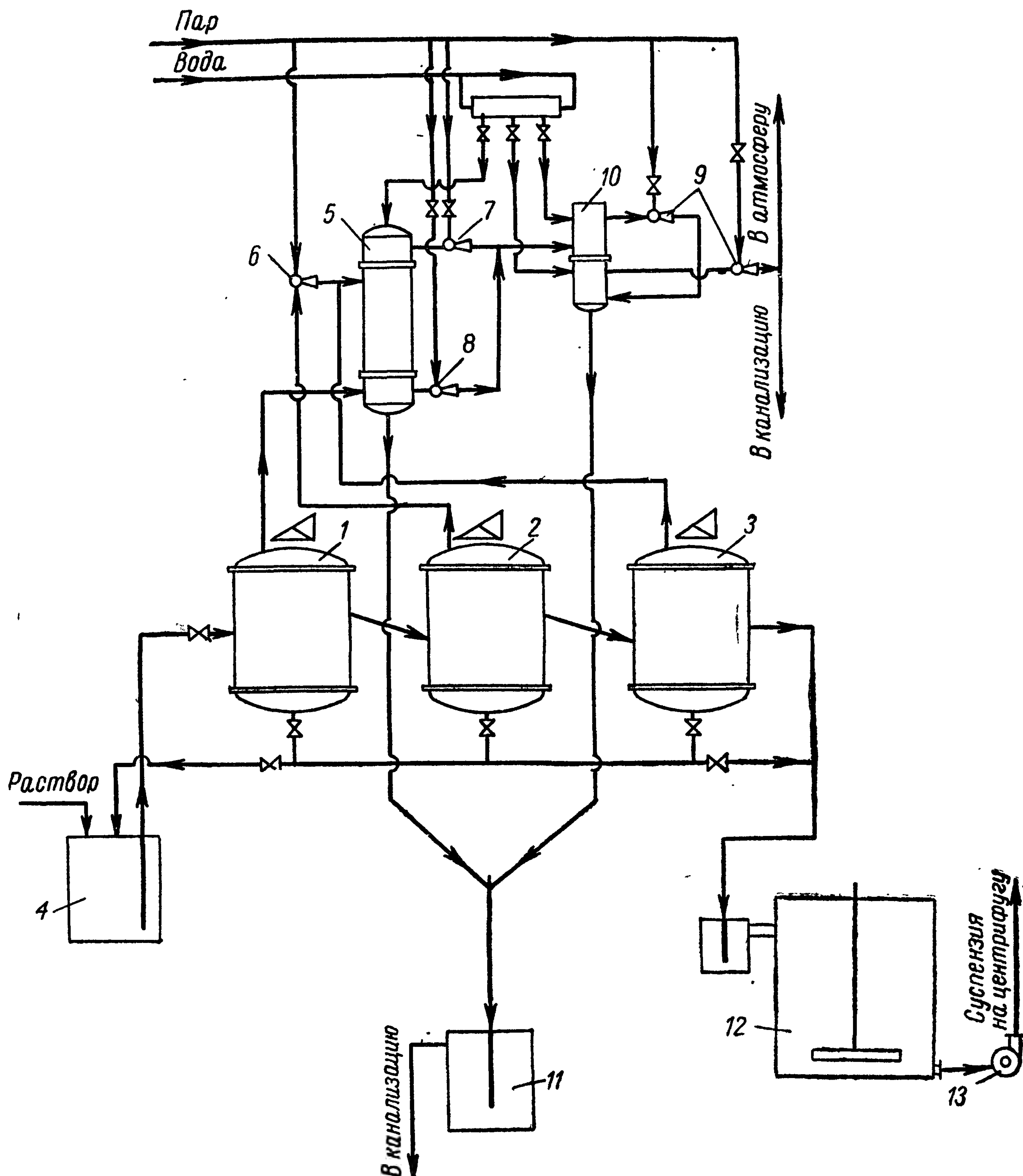


Рис. 57. Схема вакуум-кристаллизационной установки:

1, 2, 3 — кристаллизаторы; 4 — бак питающий; 5 — конденсатор барометрический сдвоенный; 6, 7, 8, 9 — паровые эжекторы; 10 — конденсатор; 11 — гидравлический затвор; 12 — сборник для суспензии; 13 — насос.

Из аппарата 3 суспензия железного купороса через гидравлический затвор поступает в сборник 12, откуда насосом 13 подается на центрифугу.

Вакуум в кристаллизаторах создается пароструйными эжекторами *6, 7, 8, 9*.

Для конденсации пара в конденсаторах *5, 10* подается вода, которая вместе с конденсатом поступает из конденсаторов в гидравлический затвор *11*, а из него в канализацию.

После кристаллизации железного купороса получаются растворы примерно следующего состава: 140—150 *г/л* TiO_2, 280—300 *г/л* активной H_2SO_4, 30—35 *г/л* железного купороса в пересчете на Fe.

Повышение концентрации TiO_2 в растворе с 110—120 *г/л* до 140—150 *г/л* происходит вследствие поглощения части воды сернокислым железом, которое кристаллизуется в виде семиводного продукта $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Отделение раствора от выделившегося железного купороса производится в центрифугах периодического или непрерывного действия. Особый интерес представляет непрерывно действующая центрифуга с пульсирующей выгрузкой осадка (рис. 59).

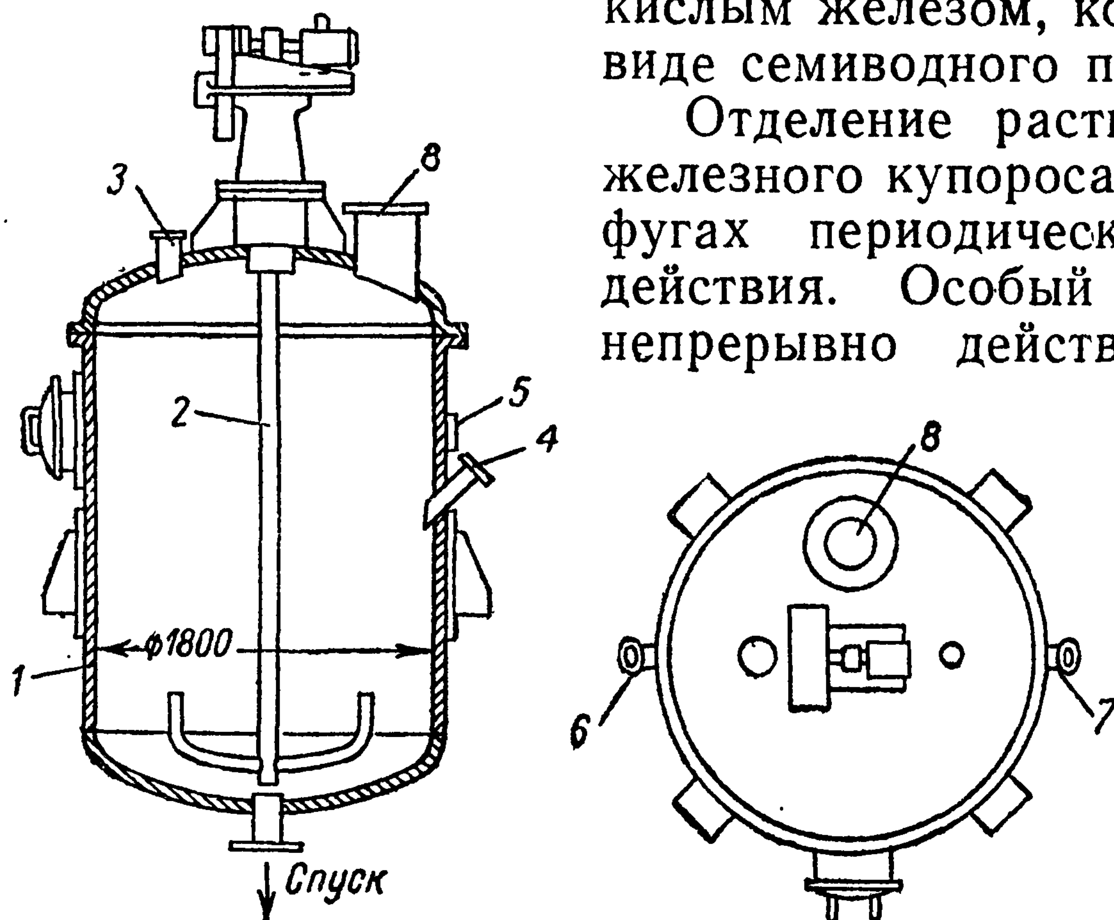


Рис. 58. Вакуум-кристаллизатор:

1 — корпус аппарата; *2* — мешалка; *3* — штуцер для вакуумметра; *4* — штуцер для термометра; *5* — смотровое стекло; *6* — штуцер для наполнения; *7* — штуцер для выхода суспензии; *8* — штуцер для выхода паров.

Работа центрифуги осуществляется следующим образом. Пульпа, вытекающая из питательной трубы, подхватывается специальным распределительным конусом *8*, закрепленным на диске толкателя *3*, и с возрастающей окружной скоростью движется к его большему диаметру. Достигнув кромки конуса, суспензия попадает в пространство, образующееся диском толкателя *3*, поверхностью конуса *8* и слоем осадка, лежащего на фильтрующих ситах *12*. При возвратном ходе толкателя накопившаяся в этой полости суспензия и осадок тыльной стороной уравнительного кольца *9* сбрасывается на освободившийся участок фильтрующего сита, образуя при фильтрации прочный скелет осадка.

При поступательном ходе штока и толкателя последний упирается в скелет осадка и передвигает его на какую-то часть длины хода. При возвратном ходе толкателя вместе с тем перемещается и распределительный конус *8*, оставляя при этом слой ранее выдвинутого осадка вне камеры для фильтрации. Последующие поступательные ходы толкателя подвигают осадок вдоль образующего ротора к его переднему краю. По мере продвижения осадка

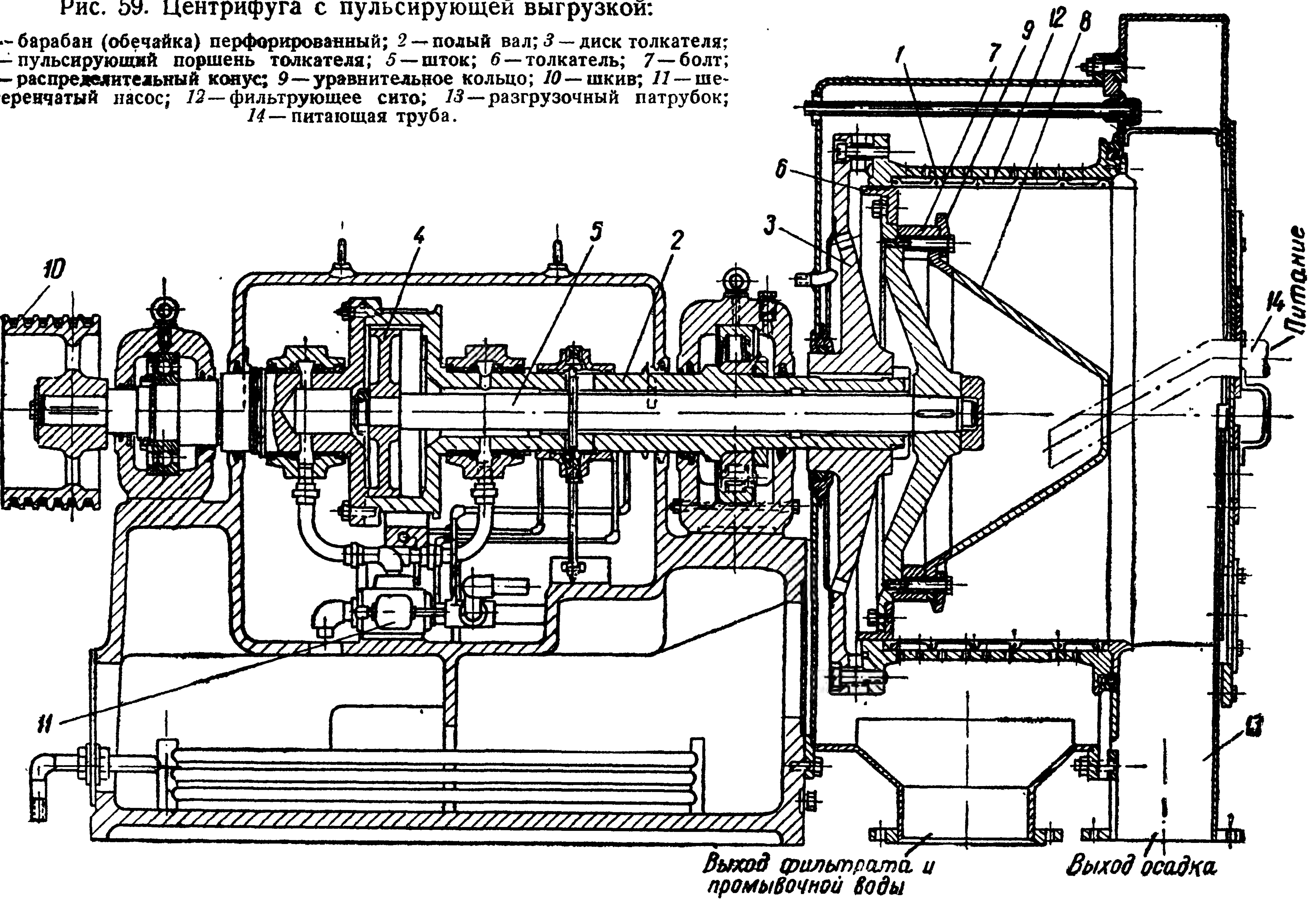


Рис. 59. Центрифуга с пульсирующей выгрузкой:

1 — барабан (обечайка) перфорированный; 2 — полый вал; 3 — диск толкателя; 4 — пульсирующий поршень толкателя; 5 — шток; 6 — толкатель; 7 — болт; 8 — распределительный конус; 9 — уравнительное кольцо; 10 — шкив; 11 — шестеренчатый насос; 12 — фильтрующее сито; 13 — разгрузочный патрубок; 14 — питающая труба.

по ситам он может подвергаться центробежной просушке, а также может быть промыт и повторно просушен.

Раствор после центрифуги направляется на контрольную фильтрацию, а железный купорос — на склад готовой продукции.

Контрольная фильтрация производится с целью получения оптически чистых растворов сернокислого титана, совершенно свободных от нерастворимых примесей.

При проведении этой операции встречается ряд трудностей, которые вызываются высокой кислотностью растворов, их значительной вязкостью, склонностью к закупориванию пор фильтрующей ткани взвешенными частицами, а иногда также частичной кристаллизацией железного купороса.

Контрольная фильтрация обычно проводится на фильтрпрессах или на мешочных гравитационных фильтрах (рис. 60). Конструктивной особенностью данного фильтра является наличие в нем горизонтальной мешалки, установленной по дну корыта. Мешалка облегчает удаление осадка, сбрасываемого с рамок фильтра.

При контрольной фильтрации рекомендуется добавление к раствору небольшого количества кизельгура или бумажной массы (предварительно разваренной) и подогрев раствора до 30—40°. В качестве фильтрующего материала обычно применяют шерстяную ткань — сукно. Кислотостойкие ткани из перхлорвиниловых нитей, применяемые для фильтрования кислых растворов, в данном случае мало пригодны из-за недостаточной плотности.

Растворы сернокислого титана, получаемые после контрольной фильтрации, должны содержать не более 0,04—0,06 *г/л* взвешенных частиц. Эти растворы затем упаривают с целью повышения содержания в них титана до 190—200 *г/л*, считая на TiO_2.

Упаривание производят в вакуум-выпарных аппаратах непрерывного действия. Во избежание преждевременного гидролиза выпарку ведут при температуре не выше 70—75° при давлении 60 *мм* рт. ст. При выпарке удельный вес раствора повышается с 1,30—1,36 до 1,49—1,56.

Описанные выше операции, связанные с получением растворов сернокислого титана, последовательность их проведения, а также данные по составу растворов являются наиболее общими и характерными в производстве двуокиси титана.

Вместе с тем следует отметить возможность видоизменения операций, главным образом в зависимости от титанового сырья, применяемого при разложении. Так, например, при работе с богатыми шлаками после разложения и выщелачивания получаются растворы с содержанием 160—180, а иногда 180—190 *г/л* TiO_2 и с малым содержанием железа. Операция кристаллизации железного купороса в этом случае должна производиться после концентрирования растворов, а иногда она вообще может быть исключена. В некоторых случаях может отпасть и операция концентрирования.

Получение метатитановой кислоты. Метатитановая кислота получается путем гидролиза раствора сернокислого титана. Обычно применяются растворы, содержащие примерно 200 *г/л* TiO_2, 400 *г/л* активной серной кислоты и некоторое количество (3—5 *г/л*)

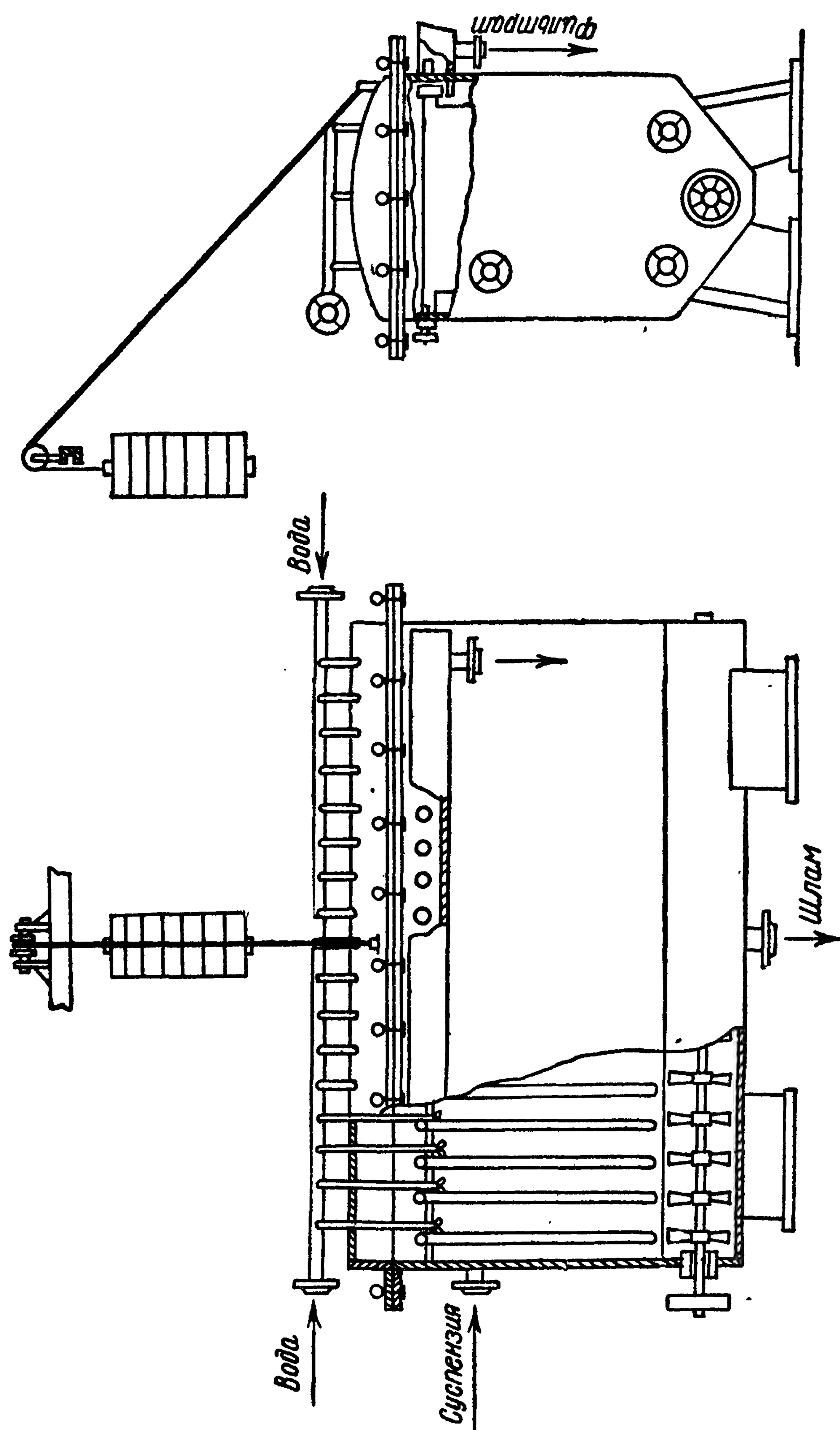


Рис. 60. Фильтр мешочный гравитационный винипластовый (для агрессивных жидкостей)

Основные характеристики: поверхность фильтрации —40 *м*²; количество рамок —41; рабочее давление внутри аппарата —0,3 *атм*; средняя температура —40° С; число оборотов мешалки —20 об/мин; мощность электродвигателя —1,7 *квт*.

трехвалентного титана (в пересчете на TiO_2). Помимо того, эти растворы содержат значительное количество примесей, основными из которых являются: сернокислые соли железа, алюминия, магния, марганца. Примерное содержание солей следующее: 120—

135 *г/л* $FeSO_4$, 28—30 *г/л* $Al_2(SO_4)_3$, 20—22 *г/л* $MgSO_4$, 3—6 *г/л* $MnSO_4$.

Гидролиз производят путем кипячения раствора в присутствии зародышей, при этом титан выделяется в осадок в виде гидрата окиси так называемой метатитановой кислоты, а остальные составные части и примеси — серная кислота, сернокислые соли железа, алюминия и др.— остаются в растворе. Таким образом, при гидролизе происходит не только осаждение титана в осадок в виде гидрата окиси, но и почти полная очистка титана от всех примесей, сопутствующих ему в рудах и концентратах.

В ранние периоды производства двуокиси титана гидрат окиси получали осаждением растворов сернокислого титана щелочами, но для этого требовались чистые растворы, при этом после прокаливания получалась двуокись титана плохого цвета и качества.

В дальнейшем гидрат окиси титана стали получать путем гидролиза разбавленных растворов с примерным содержанием 20—50 *г/л* TiO_2, а затем растворов с большим содержанием титана, но с низким содержанием активной кислоты, а именно с кислотным фактором 1,25 (что соответствует кислотному фактору титанилсульфата). При работе по этим методам получались продукты недостаточно высокого качества и процессы были слишком длительны и трудно регулируемы.

Ускорение гидролиза и улучшение качества получаемого продукта было достигнуто путем применения зародышей, причем в разное время для этих целей было предложено много соединений и много способов их изготовления.

Наибольшее применение нашли два способа получения зародышей — путем неполного осаждения раствора сернокислого титана щелочью и путем постепенного разбавления концентрированных растворов сернокислого титана водою. Метод осаждения известен также под названием метода Мекленбурга, метод разбавления — под названием метода Блюменфельда.

Процесс гидролиза может быть представлен следующим суммарным уравнением:



$$TiOSO_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 \cdot H_2O + H_2SO_4$$

В результате гидролиза образуются микрокристаллы анатаза размером в 3—10 mμ, которые с определенной ориентацией (в количестве 20—30) размещаются в мицеллы. Мицеллы образуют агрегаты, которые и определяют размер частиц двуокиси титана; связывание мицелл усиливается под действием сульфат-ионов.

Мицеллы имеют пластинчатое строение: их длина 45—90 mμ, толщина 25 mμ; размер агрегатов 0,4—2,0 μ (в основном 0,55—0,75 μ).

Удельная поверхность микрокристаллов (т. е. метатитановой кислоты) — 60—70 *м²/г*.

Ввиду очень большой удельной поверхности микрокристаллы обладают способностью адсорбировать значительное количество воды и сульфат-ионов.

В процессе гидролиза происходит не только укрупнение частиц и их выделение в осадок, но и растворение ранее выпавшего осадка с последующим его выделением в виде твердой фазы измененного состава.

Для примера в табл. 18 приводим данные по составу раствора сернокислого титана в начальный период гидролиза по методу разбавления.

ТАБЛИЦА 18

Время, мин.	Состояние раствора	Концентрация TiO_2, *г/л*		
		в растворенном состоянии	в коллоидной форме	в осадке
4	Прозрачный	104	21,1	0
5	»	97	28,2	0
6	»	92	33,0	0
7	Слегка помутнел	84	40,8	0
8	» »	78	46,8	0
9	Заметно помутнел	70	55,0	0
10	Мутный	71	53,6	0
11	Сильно помутнел	88	41,9	0
12	Белый	45	31,6	48,2
13	»	43	26,6	55,2

Гидролиз является важнейшей операцией в производстве двуокиси титана, так как условия его проведения определяют в основном размер микрокристаллов, мицелл, частиц и в конечном счете качество конечного продукта — двуокиси титана.

Наибольшее значение при гидролизе имеет состав раствора сернокислого титана, т. е. содержание в нем титана и активной кислоты, а также его стабильность. Определенное значение имеют примеси, имеющиеся в растворе, состав и условия введения зародыша [35].

Растворы сернокислого титана с небольшим содержанием титана (до 120—150 *г/л* TiO_2) образуют при гидролизе метатитановую кислоту, которая при прокаливании переходит в крупнодисперсную двуокись титана с низкими малярно-техническими свойствами. Для получения тонкодисперсной двуокиси титана, пригодной в качестве пигмента, необходимо, чтобы концентрация титана в растворе, считая на TiO_2, была бы порядка 180—200 *г/л*. Но даже при такой концентрации титана не удается получить тонкодисперсную двуокись титана, если фактор кислотности раствора значительно превосходит 2, т. е. содержит активной серной кислоты более 400—450 *г/л*, а также при недостаточной стабильности растворов.

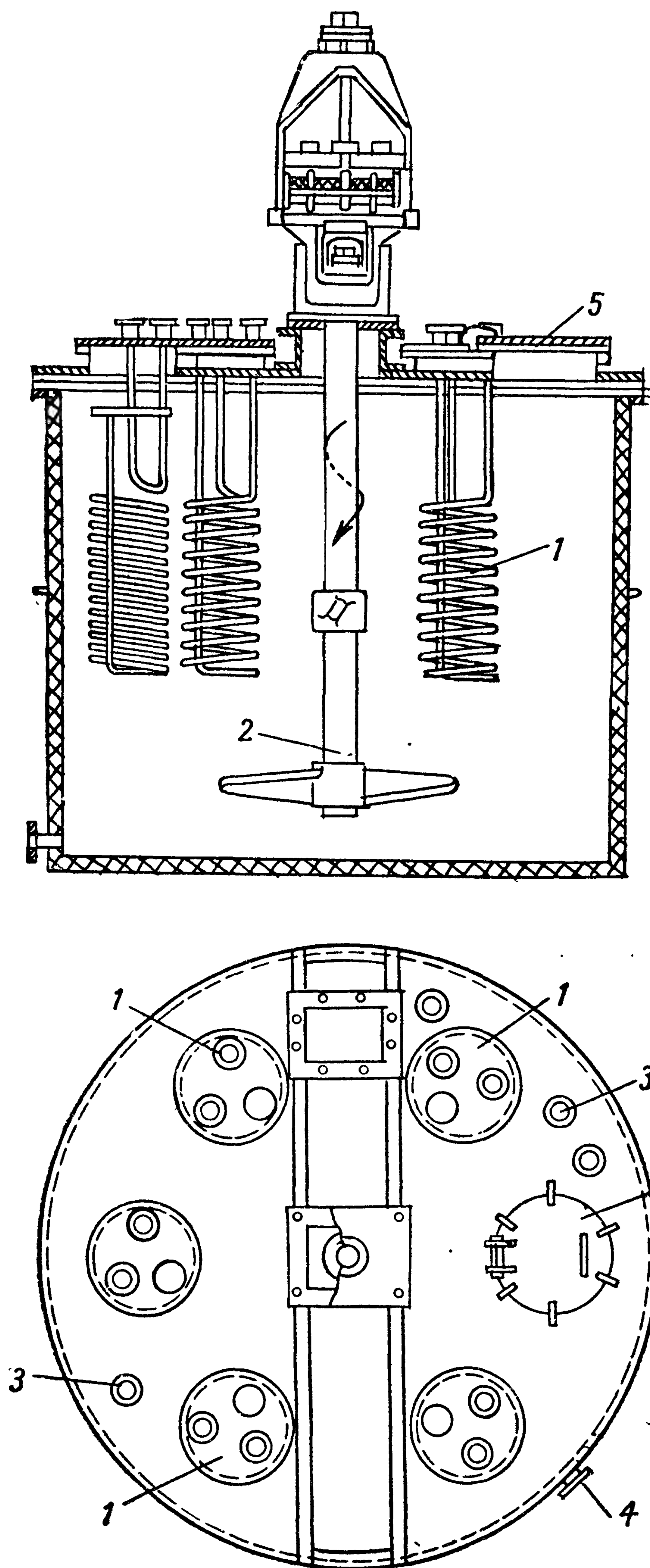


Рис. 61. Аппарат для гидролиза:

1 — змеевик для нагревания и охлаждения; *2* — лопастная мешалка; *3* — штуцер для загрузки реагентов; *4* — штуцер для выгрузки; *5* — лаз.

Недостаточно кислые растворы с фактором кислотности ниже 1,7—1,8 довольно быстро теряют в производственных условиях свою стабильность, в связи с чем они также мало пригодны для получения тонкодисперсных сортов двуокиси титана. Условия гидролиза оказывают влияние не только на качество двуокиси титана, но и на поведение метатитановой кислоты при фильтрации и прокаливании. Иногда при неправильно проведенном гидролизе метатитановая кислота получается в виде неоседающей взвеси, не поддающейся фильтрованию; эти взвеси невозможно использовать, и их приходится выбрасывать. Неоседающие взвеси получаются главным образом при гидролизе в отсутствие или с недостаточным количеством зародышей или при неполном гидролизе.

Гидролиз раствора сернокислого титана проводится в стальном баке, выложенном кислотоупорными диабазовыми плитками, снабженном фаолитированной или железной освинцованной мешалкой и медными освинцованными змеевиками для нагрева и охлаждения раствора (рис. 61).

В зависимости от метода изготовления заро-

дышей различают два метода гидролиза — зародышей и метод разбавления.

Метод зародышей. По этому методу зародыши изготовляются в отдельном баке и затем добавляются к раствору сернокислого титана в количестве 1%, считая на TiO_2 в зародыше к TiO_2 в растворе.

Ход гидролиза следующий. В бак емкостью 20—40 *м*^{3} заливают концентрированный раствор сернокислого титана, добавляют зародыши, перемешивают короткое время (15—20 мин.), нагревают глухим паром до температуры кипения (109°) и кипятят до почти полного выделения титана в осадок. Длительность процесса 2—4 часа, причем через каждый час берут пробу для определения степени гидролиза.

По некоторым данным рекомендуется в конце процесса, когда гидролиз прошел на 70—80%, частично разбавить раствор с целью более полного выделения титана в осадок; обычно постепенно добавляют 35—40% воды по отношению к начальному объему раствора. Общая длительность операции гидролиза 6—8 час. Зародыши, применяемые в этом процессе, представляют собою коллоидный раствор гидрата окиси титана и получаются неполной нейтрализацией раствора сернокислого титана. Содержание TiO_2 в готовом зародыше примерно 50 *г/л*, степень нейтрализации 90—95%, фактор кислотности 0,2—0,25, pH = 3. Нейтрализация производится путем медленного добавления в раствор сернокислого титана раствора щелочи с примерной концентрацией 100 *г/л* NaOH. При добавлении щелочи выпадает белый хлопьевидный осадок, который вначале переходит в раствор быстро, затем медленнее с образованием мути и, наконец, желатинируется. При быстром охлаждении и энергичном размешивании масса вновь становится жидкой.

Применяют также зародыши с содержанием TiO_2 20—25 *г/л* и фактором кислотности 0,1.

Метод разбавления. При работе по этому методу применяют более концентрированные растворы сернокислого титана с содержанием 240—260 *г/л* TiO_2 и 480—520 *г/л* активной кислоты. Зародыши получают в самом растворе путем вливания его при постоянном перемешивании в реактор, куда ранее добавлена вода. Вода в количестве примерно 33% от объема раствора нагревается до 91°, и к ней в течение 16 мин. по определенному графику добавляется раствор сернокислого титана, нагретый до 94—97°. Во время слива производится подогрев раствора до 101,6°, а затем до температуры кипения (109°).

При добавлении первых порций раствора в воду образуется муть, которая быстро растворяется при поступлении следующих порций раствора. К концу приливания раствор голубеет, затем становится мутным и постепенно белеет.

Во время кипячения раствора поддерживают постоянный уровень равномерным добавлением воды. Длительность гидролиза 3—4 часа.

В последние годы для получения двуокиси титана не в форме анатаза, характерной для данного процесса, а в устойчивой форме рутила рекомендуются особые зародыши [36]. В присутствии таких зародышей анатаз получается в менее стабильной форме и переходит в рутил при 800—900° (800° — начало перехода), т. е. значительно легче, чем стабильный анатаз. В качестве таких зародышей рекомендуются продукты гидролиза, получаемые при нагревании разбавленных растворов четыреххлористого титана с содержанием 10—30 *г/л* $TiCl_4$ при 80—85° в течение 10—15 мин.; иногда перед гидролизом нейтрализуют часть $TiCl_4$ (25—50%) с помощью соды или едкой щелочи.

Рекомендуются также зародыши из сернокислого титана с отмывкой выделившегося осадка от сернокислых соединений и последующей стабилизацией осадка соляной или азотной кислотой. Эти зародыши добавляются в количестве 3—6% из расчета на TiO_2, т. е. больше обычного, причем они большей частью не пептизируются в растворе.

При гидролизе обычно выделяется в осадок 95—96% титана. Получаемая метатитановая кислота адсорбирует значительные количества серной кислоты и состоит, таким образом, из TiO_2, H_2O и SO_3.

Ниже приводим для примера состав (в %) промытой и высушенной при комнатной температуре метатитановой кислоты:

TiO_2	SO_3	H_2O	Влага	Сумма
81,5	4,4	7,1	6,7	99,7
76,7	7,6	7,6	7,9	99,8
72,8	7,3	13,0	6,7	99,8
74,8	7,0	9,6	8,5	99,8

Серная кислота, освобождающаяся при гидролизе, а также все примеси, сопутствующие сернокислому титану, остаются в растворе.

Примерный состав раствора: 20% H_2SO_4; 15% $FeSO_4$; 4% $Al_2(SO_4)_3$; 6% $MgSO_4$; 1,0—2,0% $TiOSO_4$ и небольшое количество сернокислых солей других металлов — марганца, хрома и пр.

Утилизация этой гидролизной кислоты на больших заводах вырастает в крупную проблему.

Для фильтрации метатитановой кислоты применяют кислотостойкую перхлорвиниловую ткань и сам процесс осуществляют на системе, состоящей из 3—4 барабанных вакуум-фильтров; на первом фильтре осадок отделяется от гидролизной кислоты, а на остальных он отмывается от водорастворимых примесей очищенной водой. Промывку контролируют по содержанию железа в промывной воде.

В первом фильтре, на котором производится отделение гидролизной кислоты, на фильтрующую поверхность наносят намывной слой из бумажной массы или древесной муки толщиной 40—50 *мм*. Во время фильтрования намытый слой постепенно снимается ножом вместе с осадком; через 14—16 час. намывается новый слой.

При отсутствии намывного слоя метатитановая кислота в значительном количестве проходит через фильтровальную ткань и теряется, что происходит вследствие малого размера ее частиц и склонности к стабилизации в кислотах. *

Для окончательной очистки метатитановой кислоты от примесей, в основном от железа, после промывки ее подвергают обработке кислотой в присутствии восстановителей. Эту операцию, известную под названием отбелки, производят таким образом, что промытую пасту метатитановой кислоты загружают в бак, добавляют чистую серную кислоту (аккумуляторную) и воду из расчета концентрации кислоты 5—10% и TiO_2 (в суспензии) 300 *г/л*, после чего добавляют цинковую пыль в количестве 0,5% от веса TiO_2. Пульпу нагревают до 80—90° острым паром до перехода части титана ($\sim$ 0,5 *г/л*) в раствор в виде $Ti_2(SO_4)_3$. При этом примеси железа, хрома, ванадия, поглощенные осадком, восстанавливаются и извлекаются кислотой. После отбелки метатитановую кислоту промывают на вакуум-фильтре и направляют на прокаливание.

Некоторые исследователи считают возможным исключить операцию отбелки за счет сохранения в течение всего времени промывки определенной кислотности среды [37].

Прокаливание метатитановой кислоты. Прокаливание производится с целью удаления из метатитановой кислоты адсорбированных примесей — связанной воды и сернокислых групп, а также кристаллизации частиц двуокиси титана. В результате прокаливания происходит образование пигмента определенного состава с высокими малярно-техническими свойствами и слабой химической активностью.

Удаление воды из метатитановой кислоты происходит в интервале температур 200—300°, а сернокислых групп — при 500—800°. Для примера приводим в табл. 19 данные по изменению состава метатитановой кислоты и ее удельного веса в результате прокаливания при различных температурах. Сернокислые группы SO_3 сообщают метатитановой кислоте и прокаленным продуктам кислый характер. По мере прокаливания и улетучивания SO_3 кислотность уменьшается, но получение нейтрального продукта (с pH = 7) достигается лишь при высокой температуре порядка 850—900°.

Интересно отметить, что удаление SO_3 из метатитановой кислоты происходит труднее, чем из титанилсульфата, несмотря на значительно большее содержание в нем SO_3.

---

* Фильтрование и промывка метатитановой кислоты может производиться также на листовых вакуум-фильтрах.

Метатитановая кислота, получаемая при гидролизе растворов сернокислого титана, обладает аморфной или слабо выраженной кристаллической структурой анатаза.

ТАБЛИЦА 19

Температура, °C	Потери при прокаливании, %	Содержание SO_3, %	Удельный вес d^{25}
300	9,4	6,4	3,66
400	7,6	6,3	3,69
500	5,4	4,3	3,76
550	3,2	2,7	3,82
600	2,2	1,6	3,83
650	1,6	1,1	3,84
700	0,9	0,6	3,85
750	0,6	0,3	3,87
800	0,5	0,3	3,87
850	0,3	0,3	3,87
900	0,1	0,1	3,85
950	0,1	0,1	3,97
1000	0,1	0,1	4,19
1050	0,1	0,07	4,19
1100	—	—	4,19
1150	—	—	4,19
1200	—	—	4,23

Примечание. Метатитановая кислота получалась гидролизом раствора сернокислого титана с концентрацией 196 *г/л* TiO_2 и 430 *г/л* H_2SO_4 при кипячении. Полученный осадок промывался водою и выдерживался длительное время в запаянном сосуде при комнатной температуре.

Она, как сказано выше, состоит из микрокристаллов, связанных в мицеллы, которые в свою очередь агрегированы. При прокаливании вначале происходит рост микрокристаллов внутри мицеллы, а затем коалесценция кристаллов с образованием частиц пигмента. Удельная поверхность частиц при этом уменьшается в 10—20 раз.

Рост микрокристаллов внутри мицеллы приводит к получению кристаллов размером в 0,2—0,4 μ с резко выраженной кристаллической решеткой анатаза (рис. 62).

Считают, что до температуры 600° рост микрокристаллов происходит медленно; они увеличиваются при этом лишь в два-три раза. При температуре 750° рост микрокристаллов заканчивается.

В результате коалесценции двуокись титана приобретает необходимые пигментные свойства — укрывистость и интенсивность. При этом также уменьшается химическая активность TiO_2, что проявляется в целом ряде свойств, в частности в уменьшении фотохимической активности, растворимости в кислотах. Получение пигмента с хорошими пигментными свойствами, в особенности с высокой интенсивностью и низкой активностью, достигается высокой температурой прокаливания (900—950°).

Как отмечалось выше (стр. 149), состав и условия получения метатитановой кислоты оказывают значительное влияние на скорость кристаллизации. С уменьшением содержания SO_3 в метатитановой кислоте скорость кристаллизации возрастает; так, при 6—7% SO_3 на рентгенограмме двуокиси титана все линии анатаза образуются при 950° в течение одного часа; при 4—6% SO_3 этот же эффект достигается при 680° за 2,5 часа, при 830° происходит перекристаллизация в рутил.

Установлено, что метатитановая кислота, полученная из разбавленных растворов сернокислого титана, переходит в рутил легче, чем из концентрированных: первая при 850°, вторая при 950°.

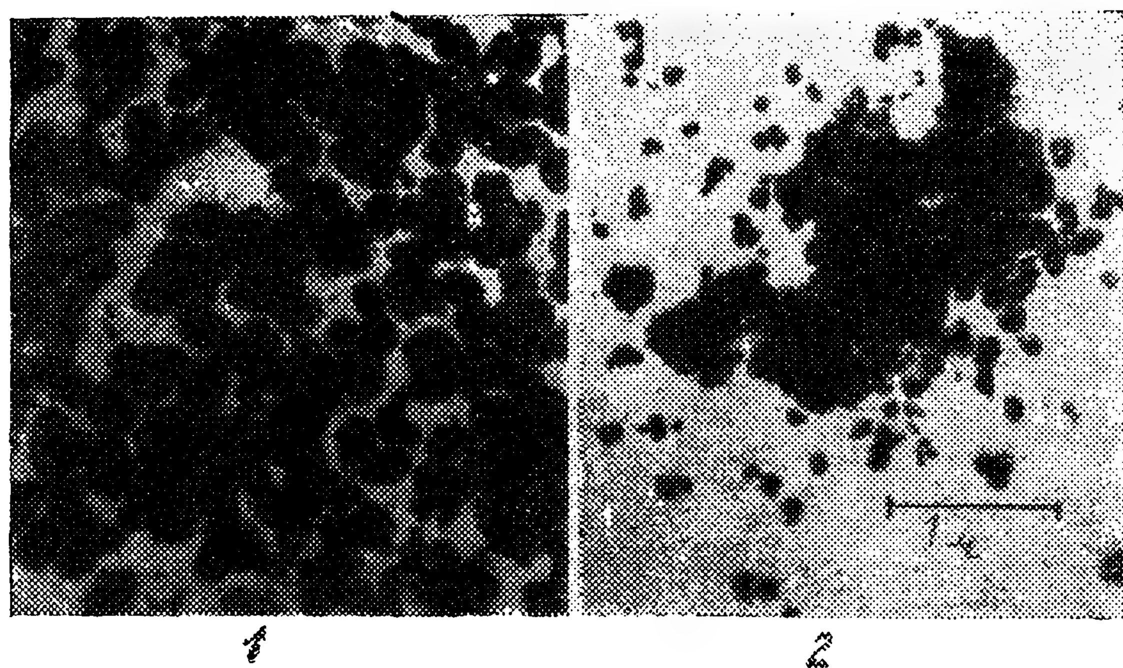


Рис. 62. Частицы метатитановой кислоты под электронным микроскопом:

1 — непрокаленная; 2 — прокаленная при 600°.

Таким образом, получение нейтральной двуокиси титана структуры анатаз с низким содержанием SO_3, с хорошими малярно-техническими свойствами и с резко выраженной кристаллической структурой достигается путем длительного прокаливания при высокой температуре.

Однако сильное повышение температуры прокаливания приводит к ряду отрицательных явлений — к заметному, иногда сильному, пожелтению пигмента, спеканию и укрупнению размеров его частиц, ухудшению малярно-технических свойств и трудному перетиру со связующим.

В связи с этим были разработаны условия получения двуокиси титана при более низких температурах, при которых указанные отрицательные явления не имеют места. Оказалось, что понижение температуры прокаливания может быть достигнуто путем добавления к метатитановой кислоте небольших количеств минерализаторов — K_2SO_4, Na_2SO_4 и др., которые ускоряют рост частиц как при низкой, так и при высокой температуре, а также выделение SO_3. Наилучшим является сернокислый калий K_2SO_4, в присутствии которого можно снизить температуру прокаливания до 800—850° и

получить при этом нейтральный пигмент хорошего качества. Вместо K_2SO_4 можно применять K_2CO_3 или КОН, которые переходят в K_2SO_4 в результате взаимодействия с сернокислыми группами метатитановой кислоты. Минерализаторы замедляют переход при прокаливании анатаза в рутил, в связи с чем двуокись титана получается в форме анатаза.

Двуокись титана, получаемая в присутствии сернокислого калия, иногда обладает слабощелочной реакцией (pH = 7,5—8,0) за счет образования при прокаливании титаната калия, который, гидролизуясь, придает водной вытяжке щелочную реакцию:



$$K_2TiO_3 + 2H_2O \longrightarrow H_2TiO_3 + 2KOH$$

Сернокислый калий обычно добавляют в количестве 0,5—1,0% по отношению к TiO_2. В табл. 20 приведены данные по влиянию K_2SO_4 как минерализатора. Увеличение количества минерализатора приводит к дальнейшему снижению маслоемкости, но другие свойства пигмента — цвет, интенсивность и дисперсность — ухудшаются.

ТАБЛИЦА 20

	Минерализатор		
	отсутствует	0,5%	0,75%
Реакция	Очень кислая	Слабокислая	Еще более слабокислая
Кристаллическая структура	Анатаз с большим количеством рутила	Анатаз со значительным количеством рутила	Анатаз с небольшим количеством рутила
Укрывистость, $г/м^2$	95	80	67
Маслоемкость (на 100 г пигмента), %	36	32	31
Соли, нерастворимые в воде, считая на Na_2SO_4	0	0,24	0,45

До недавнего времени в качестве пигмента применяли исключительно TiO_2 модификации анатаз, так как рутил получался при очень высокой температуре, при которой наступает резкое ухудшение свойств пигмента. Все появляющиеся отрицательные свойства приписывали рутилу.

В последние годы разработаны условия получения модификации рутил при более низких температурах, в связи с чем он приобрел большое значение, так как его устойчивость к мелению и к атмосферным воздействиям значительно выше, чем у анатаза.

Снижение температуры перехода анатаза в рутил достигается путем добавления к метатитановой кислоте окислов ряда металлов, обладающих способностью ускорить переход анатаза в рутил [38].

Наиболее сильными рутилизирующими свойствами обладают катионы Al, Zn, Mg, Bi, затем Ca и Ba. Как уже отмечалось, ионы калия, наоборот, тормозят этот переход. Некоторые исследователи обращают внимание на тот факт, что чем меньше ионный радиус катиона, тем выше его рутилизирующее действие.

В качестве примера в табл. 21 показано влияние температуры на переход анатаза в рутил в присутствии добавок.

Наиболее сильное действие оказывает окись цинка, которая в количестве 0,5—1,0% по отношению к TiO_2 способствует полному переходу анатаза в рутил при 850°.

Следует отметить, что рутил иногда получают путем прокаливания не метатитановой кислоты, а двуокиси титана модификации анатаз с добавлением к ней рутилизирующих добавок.

ТАБЛИЦА 21

Температура, °С	Содержание рутила в прокаленной массе, %	Интенсивность
750	10	55
800	50	82
850	95	133
900	100	155
950	100	165

Смешивание метатитановой кислоты с минерализаторами (K_2SO_4) или с рутилизирующими добавками (ZnO) производится в деревянном баке, куда сбрасывается с вакуумфильтра промытая метатитановая кислота, дозируется добавка * и приливается вода из расчета получения пульпы с концентрацией 300—350 *г/л* TiO_2. Пульпа затем перемешивается и направляется на вакуумфильтр, откуда фильтрат поступает в канализацию, а паста загружается в приемную воронку шнека, питающего непрерывно действующую вращающуюся печь. Печь футерована высокоглиноземистым кирпичом и обогревается продуктами сгорания нефти или генераторного газа, проходящими через печь в направлении, противоположном движению продукта. Температурный режим подбирается для каждой печи в зависимости от ее длины и времени пребывания продуктов; обычно начальная температура газов 900—1000°, конечная 350—400°. Контроль температуры печи обязателен, особенно в интервале последних 50°, при которых происходит окончательное формирование пигмента и появляется опасность спекания.

В крупном производстве применяются печи длиной 30 *м* и более с внутренним диаметром 2—3 *м*; скорость вращения печи в зависимости от ее диаметра может быть 0,1—0,2 об/мин. Время пребывания пигмента в печи до 12—14 час.

Газы, выходящие из печи, направляются в скруббер для улавливания пыли TiO_2 и затем выбрасываются в атмосферу.

---

* Необходимо помнить, что часть $K_2SO_4 \cdot ZnO$ (в виде $ZnSO_4$) уходит с фильтратом. Добавки K_2SO_4 и ZnO в количестве 1% берутся с учетом потерь.

Для контролирования и регулирования процесса прокаливания метатитановой кислоты в нескольких точках, расположенных по длине вращающейся печи, устанавливаются термопары, передающие показания на соответствующие приборы при помощи контактных колец и токосъемников. Вблизи этих точек в барабане печи устанавливаются специальные приспособления для отбора проб прокаливаемого продукта без остановки печи. Все это позволяет автоматизировать процесс прокаливания и осуществить надлежащее управление им.

Прокаленный продукт представляет собою почти чистую двуокись титана, которая после охлаждения и размола может применяться в качестве пигмента.

Обычно, однако, прокаленный продукт подвергают ряду дополнительных обработок с целью удаления из него крупных, спекшихся частиц и введения добавок, улучшающих пигментные свойства.

К дополнительным обработкам относятся: мокрый помол в присутствии пептизаторов, гидросепарация, коагуляция и введение добавок, осаждающихся на поверхности частиц TiO_2, сушка и сухой размол.

Пептизаторами служат щелочи или вещества с щелочным характером — жидкое стекло, аммиак, трифосфат натрия, сода и едкий натр. Оптимальное количество пептизатора, необходимое для получения стабильных суспензий, приведено в табл. 22.

ТАБЛИЦА 22

Пептизаторы	Количество от веса TiO_2, %	pH суспензии
Жидкое стекло Na_2SiO_3	2,38	9,6
Едкий натр $NaOH$	0,11	10,0
Аммиак NH_3	9,50	9,6
Фосфорнокислый натрий Na_3PO_4	0,71	9,2
Углекислый натрий Na_2CO_3	0,18	8,0

Наилучшим диспергатором является едкий натр, который оказывает сильное действие при добавлении его в количестве 0,11% по отношению к TiO_2.

Коагуляцию обычно производят с помощью сернокислого алюминия $Al_2(SO_4)_3$, сернокислого магния $MgSO_4$, а также солей металлов IV группы периодической системы элементов.

Эти коагулянты реагируют с едким натром, образуя гидраты $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ и др., которые оседают на поверхности частиц TiO_2 и улучшают их свойства.

В качестве добавок, помимо гидроокисей $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ и др., применяют также нафтенаты, фталаты, олеаты, стеараты, полимеры кремния и др.

Было установлено, что осаждение $Al(OH)_3$ на поверхности частиц TiO_2 уменьшает пожелтение, а осаждение нафтенатов, фталатов, силикатов, а также гидратов окиси алюминия и хрома повышает устойчивость анатаза к мелению и ослабляет его разрушающее действие на органические пигменты.

Обработка поверхности частиц улучшает их смачиваемость связующими, перетираемость, а также свойства получаемых красочных паст.

Дополнительной обработке большей частью подвергают двуокись титана модификации рутил в связи с его значительной жесткостью и частичным спеканием.

Условия проведения дополнительных обработок следующие. Прокаленный продукт гасят в холодной воде, к суспензии добавляют едкий натр и смачивающие вещества (например, олеаты или стеараты алюминия), после чего ее загружают в трубчатую мельницу и размалывают; отношение Т : Ж при размоле составляет 1 : 1; pH раствора 8—10.

Во избежание загрязнения TiO_2 металлом мельницу футеруют твердым фарфором или кварцитом, а в качестве шаров применяют кремневую гальку или фарфор.

Во время размола происходит измельчение спекшихся частиц, разделение агрегатов, стабилизация осадка, а также растворение водорастворимых солей. После мокрого размола суспензию разбавляют в мешалке водою до концентрации $\sim$200 *г/л* TiO_2 и добавляют дополнительное количество NaOH для полной стабилизации. Суспензию затем направляют в отстойники непрерывного действия (гидросепаратор) с такой скоростью, чтобы частицы и агрегаты крупнее 4—6 μ оседали, а более тонкие уносились; обычная скорость потока при этом 0,15 *м/мин*.

Классификация суспензии двуокиси титана может также производиться на шнековых центрифугах типа Берд.

После отделения крупных частиц суспензию коагулируют, так как иначе ее невозможно фильтровать.

Коагулированная суспензия отстаивается в декантаторе, т. е. в сгустителе непрерывного действия, после чего осветленную жидкость сливают в канализацию, а сгущенную пульпу фильтруют и промывают репульпацией на вакуум-фильтрах и сушат в непрерывно действующих сушилках — турбинно-полочной, петлевой и др. Высушенный продукт размалывают.

Двуокись титана модификации анатаз после прокаливания обычно охлаждают в воздушном холодильнике и размалывают.

Следует отметить, что рутил, частицы которого отличаются значительной твердостью, помимо тонкого размола, применяемого при мокрой обработке, подвергается после сушки сверхтонкому размолу на мельнице струйного типа (микронайзере и др.).

Для анатаза можно ограничиться тонким размолом на роликовых мельницах (типа Раймонда).

При сухом размоле можно достигнуть значительного снижения маслоемкости пигмента, что приписывают агломерированию при этом частиц, благодаря которому связующее быстро не проходит в частицы.

На рис. 67 приведена схема дополнительной обработки прокаленной двуокиси титана. Варьированием добавок к метатитановой кислоте перед прокаливанием, а также условиями дополнительной обработки можно в значительной степени видоизменить свойства двуокиси титана и получать сорта с определенными техническими свойствами для различных отраслей промышленности.

Нами в качестве примера дано описание ряда сортов TiO_2, выпускаемых различными предприятиями.

1. Полностью обработанный рутил содержит 94% TiO_2, 0,8—1,2% ZnO, 1,8—2,4% Al_2O_3 и 0,6—1,0% SiO_2, уд. вес 4,2, коэффициент преломления 2,7, интенсивность 1,4, маслоемкость 18—19. Наибольшая устойчивость к мелению, почти не ускоряет выцветание органических пигментов. Применяется в наружных покрытиях, колерных красках и для эмалей с высоким блеском.

2. Рутил, полученный прокаливанием анатаза с 1% ZnO, содержит 97% TiO_2, размер частиц относительно грубый, интенсивность 0,83, маслоемкость 17—18, яркость 93%. Наибольшая устойчивость к мелению. Применяется для колерных красок.

3. Рутил, модифицированный 1,5—2,3% Al_2O_3 и 0,6—1,0% SiO_2, содержит 96% TiO_2, маслоемкость 19—20. Обладает свойствами обычного рутила, стойкость к мелению средняя. Применяется для наружных покрытий, а также для эмалей с высоким блеском.

4. Рутил, модифицированный 1,5—2,3% Al_2O_3 и 1% SiO_2, содержит 96% TiO_2, маслоемкость 17—18. Обладает свойствами обычного рутила, стойкость к мелению средняя, цвет не изменяется при горячей сушке. Применяется для эмульсионных красок, белых эмалей горячей сушки и для окраски бумаги и кожи.

5. Необработанный рутил содержит 98% TiO_2, маслоемкость 19—21 — для низкомаслоемких и 24—25 — для среднемаслоемких сортов, яркость 97%. Стойкость к мелению несколько выше, чем для анатаза. Применяется для белых наружных покрытий, где меление очищает поверхность.

6. Полностью обработанный анатаз содержит 96% TiO_2, 0,8—1,0% Sb_2O_3, 0,8—2,0% Al_2O_3, уд. вес 3,9, интенсивность 1,1, маслоемкость 20—21, имеет слегка желтоватый оттенок, стойкость к мелению средняя. Применяется для внутренних белых покрытий и в типографских красках.

7. Анатаз, модифицированный 0,8—1,2% Al_2O_3, маслоемкость 20—21 для низкомаслоемких и 24—25 для среднемаслоемких сортов. Обладает свойствами обычного, необработанного анатаза, но несколько повышенная стойкость к мелению. Хорошо диспергируется в водных пленкообразующих. Применяется для внутренних покрытий и в эмульсионных красках.

8. Необработанный анатаз содержит 98% TiO_2, уд. вес 3,8, коэффициент преломления 2,56, интенсивность 1,0, маслоемкость 20—21 для низкомаслоемких и 24—25 для среднемаслоемких сортов, яркость 98,5%, размер частиц средний (0,3 μ). Применяется в покрытиях, для которых требуется чисто-белая поверхность.

Утилизация гидролизной кислоты. При гидролизе растворов сернокислого титана освобождается значительное количество гидролизной кислоты — около 2 *т*, считая на моногидрат (т. е. 100% H_2SO_4), на 1 *т* TiO_2. Гидролизная кислота сильно загрязнена примесями и ценности не представляет. Некоторое количество ее может быть использовано в производстве двуокиси титана при разложении и выщелачивании, но основное ее количество обременяет производство.

Наиболее простым способом освобождения от гидролизной кислоты является ее сброс со сточными водами, но это возможно лишь в редких случаях при наличии больших отвальных мест или водоемов, не используемых для снабжения питьевой водой или для рыбоводства.

В большинстве случаев гидролизная кислота не может быть удалена без предварительной нейтрализации и очистки от примесей.

Такое очистительное устройство представляет собою довольно сложное сооружение, включающее в себя установку для производства известкового молока, нейтрализаторов, полей орошения и насосного хозяйства; поля орошения нуждаются в периодической очистке от накопившегося шлама. Такой метод очистки требует больших капитальных и эксплуатационных затрат и экономически невыгоден.

Обычным методом переработки гидролизной кислоты является ее концентрирование.

Получение концентрированной кислоты путем выпарки затруднено тем, что при концентрации H_2SO_4 выше 60% основная масса солей, находящихся в растворе, выпадает в виде чрезвычайно объемистого осадка, заполняющего почти весь объем концентратора. В связи с этим предложена двухступенчатая выпарка — сначала до 45—50%-ной, а затем до 78%-ной H_2SO_4, при которой происходит постепенное выделение солей в виде осадка небольшого объема. Освобождение упаренной кислоты от осадка в этом случае не встречает особых трудностей.

Применяется также и иной метод переработки, по которому гидролизную кислоту утилизируют одновременно с переработкой железного купороса на серную кислоту.

По этому способу гидролизную кислоту смешивают с Fe_2O_3, пропускают через вращающуюся трубчатую печь; образующиеся сульфаты железа смешивают затем с железным купоросом и прокаливают с добавкой пирита или угля. Сернистый ангидрид, выде-

ляющийся при прокаливании, поступает в контактную установку для получения олеума, Fe_2O_3 частично используют для смешивания с гидролизной кислотой, а частично отправляют в отброс.

Упаренная гидролизная кислота может быть применена для травления железа или в производстве суперфосфата.

Получение двуокиси титана из других титансодержащих материалов. Помимо ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов и титанистых шлаков, в качестве сырья для производства двуокиси титана представляют интерес сфеновые и перовскитовые концентраты. Существенным отличием этих концентратов является образование при их разложении большого количества нерастворимого остатка в виде сернокислого кальция и смеси сернокислого кальция с кремнеземом:

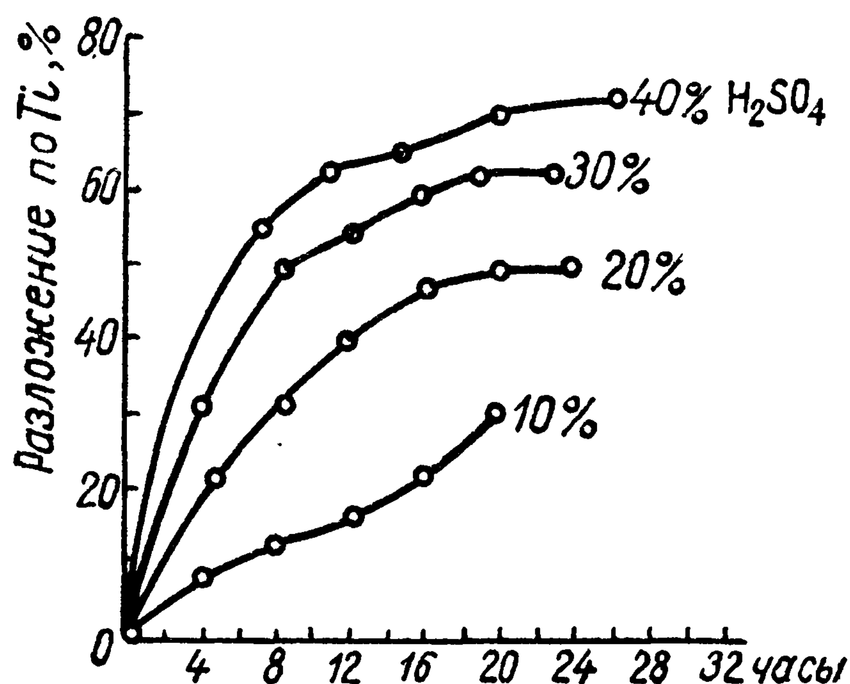


Рис. 63. Зависимость скорости разложения сфенового концентрата от концентрации кислоты при отношении сфеновый концентрат: H_2SO_4 = 1 : 1,55.

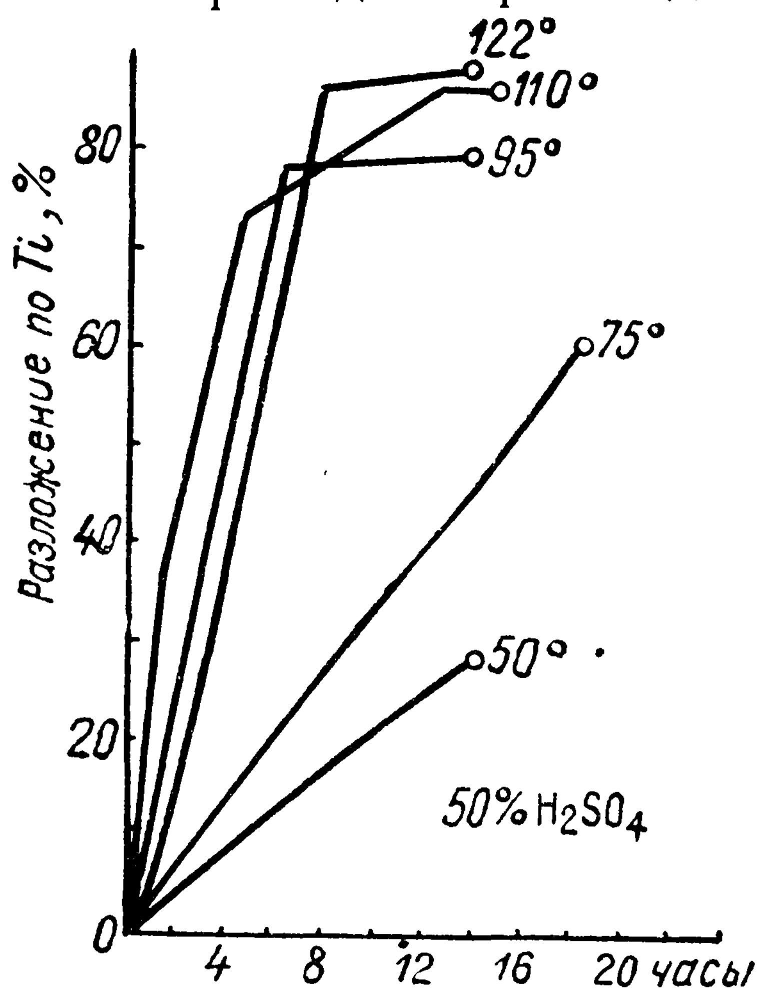
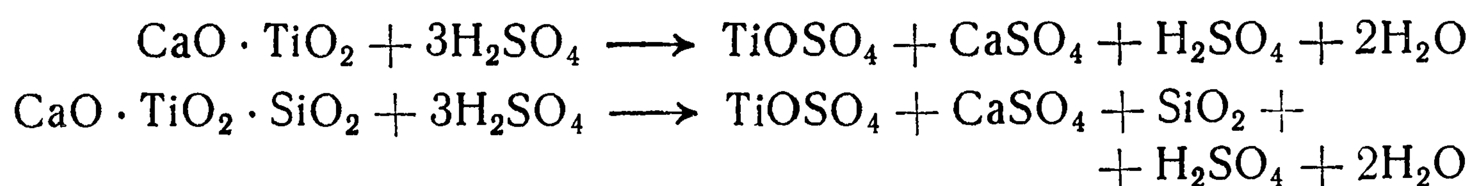


Рис. 64. Зависимость разложения сфенового концентрата от температуры кислоты при отношении сфеновый концентрат: H_2SO_4 = 1 : 1,55.



$$CaO \cdot TiO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + CaSO_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$$

$$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + CaSO_4 + SiO_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$$

Разложение сфена изучали Тищенко [39], Богоявленский и Богуславская. Главнейшие результаты их работы приведены в виде диаграмм на рис. 63 и 64.

Сфен разлагается серной кислотой сравнительно легко при обработке как 50%-ной, так и концентрированной H_2SO_4. В 50%-ной H_2SO_4, взятой в количестве 1 вес. ч. на 1 вес. ч. концентрата, при кипячении в течение 12—16 час. переходит в раствор до 90% TiO_2, при обработке концентрированной H_2SO_4 — до 95%.

Процесс получения двуокиси титана из перовскита изучали Штерн [40], позднее Рискин, Зотова и Великославинская [41—43].

Последними показано, что при разложении перовскита в условиях, принятых для ильменита, из него извлекается лишь часть титана, примерно 60—70%. Причиной этого является трудная разлагаемость перовскита кислотами, сильная цементация реакционной массы образующимся гипсом и получение при разложении сульфатов титана в форме, трудно растворимой в воде (очевидно, из-за образования двойных сульфатов титана и кальция).

Увеличение степени разложения может быть достигнуто путем увеличения количества кислоты, однако при этом повышается кислотность растворов сернокислого титана, вследствие чего они становятся непригодными для получения тонкодисперсных сортов двуокиси титана.

Следует также отметить, что заметный эффект достигается лишь при значительном увеличении количества кислоты, что экономически нецелесообразно.

Авторами показана возможность почти полного разложения перовскита с получением растворов с нормальной кислотностью путем повышения температуры разложения, тонкого измельчения перовскита и введения некоторых добавок, улучшающих растворение сульфатов титана.

Следует, однако, отметить, что процесс получения двуокиси титана из перовскита осложнен большим количеством образующегося шлама, примерно 2,5—3,0 *т* на 1 *т* TiO_2, использование которого очень затруднено. Примерный состав шлама: 85% $CaSO_4$, 8% SiO_2, 3% TiO_2.

Переработка перовскита связана также с использованием некоторых сопутствующих примесей.

Производство непигментных сортов двуокиси титана. Непигментные сорта двуокиси титана применяются для получения металлических сплавов, керамических изделий, оптического стекла и др. К этим сортам предъявляются лишь требования химической чистоты, физические же и физико-химические свойства, определяющие качество TiO_2 как пигмента, почти не имеют значения. В связи с этим при производстве непигментных сортов TiO_2 исключаются операции, обусловливающие пигментные свойства: концентрирование растворов сернокислого титана, отбелка и солевая обработка метатитановой кислоты, а также мокрая обработка двуокиси титана после прокаливания.

Процесс производства непигментных сортов двуокиси титана состоит из следующих операций: разложение, выщелачивание, отделение нерастворимых примесей (шлама), кристаллизация железного купороса, контрольная фильтрация, гидролиз, промывка метатитановой кислоты, прокаливание, сухой размол двуокиси титана.

Для гидролиза применяются неконцентрированные растворы сернокислого титана, содержащие примерно 120 *г/л* TiO_2, при этом получается хорошо фильтрующаяся метатитановая кислота.

Прокаливанию подвергается метатитановая кислота без каких-либо добавок, причем температура прокаливания более высокая — порядка 1000—1100° с целью более полного удаления сернокислых групп из двуокиси титана. При прокаливании TiO_2 несколько спекается, в связи с чем ее подвергают сухому размолу на мельницах типа Раймонда. При работе по этому способу во всех случаях получается грубодисперсная двуокись титана модификации рутил.

Содержание TiO_2 в этих образцах находится в пределах 99,0—99,5%, содержание примесей лимитируется в зависимости от назначения двуокиси титана. Так, например, к TiO_2, применяемой для производства сплавов, предъявляются следующие требования: отсутствие Sn, As, Sb, Bi, Zn, следов Pb, Cu, Ni; незначительное количество Fe (0,05—0,1%), S (0,01—0,015%), SiO_2 (0,1—0,2%) и P_2O_5 (0,04—0,06%).

Метод получения смешанных титановых белил. Двуокись титана обладает высокой укрывистостью, и применение ее для окрасок в чистом, неразбавленном виде экономически нецелесообразно. В связи с этим двуокись титана обычно применяют в смеси с наполнителями, количество которых берется из расчета получения смешанного пигмента с укрывистостью 80—100 *г/м²*, аналогичной другим белым пигментам — цинковым белилам и литопону.

По расчету для получения пигмента с укрывистостью 80—100 *г/м²* необходимо наличие в смеси 35—40% TiO_2, в действительности же оказалось, что для этого достаточно 25% TiO_2, т. е. примерно на 30% меньше расчетного. Таким образом, применение смешанных титановых пигментов позволяет экономить TiO_2 не только за счет разбавления до нормальной укрывистости, но и за счет эффекта разбавления.

Для получения смешанных пигментов применяют TiO_2 обеих модификаций — рутил и анатаз. Наполнителями служат сернокислый барий, сернокислый кальций и тальк, причем иногда добавляют цинковые белила. Количество TiO_2 в смешанных пигментах обычно 25—40%, наполнителя 60—75%; возможны и иные соотношения. Смешанные титановые пигменты производят различными методами, из которых наиболее принятыми являются следующие:

1. Механическое смешивание TiO_2 с наполнителями в сухом или мокром виде в смесителях различного типа. Наиболее часто применяют мокрый метод, при котором используется паста TiO_2, получаемая при обработке прокаленной TiO_2 и паста наполнителя. Пасты разбавляются водою, доводятся до состояния суспензии и смешиваются. Смесь затем фильтруют, сушат, размалывают и применяют в качестве пигмента.

Одним из вариантов мокрого метода является совместное осаждение суспензии TiO_2 и наполнителя. Этот метод основан на спо-

собности суспензии наполнителя коагулировать стабильную суспензию TiO_2, как противоположно заряженную. Стабильная суспензия TiO_2 получается в процессе производства при обработке прокаленной метатитановой кислоты водным раствором щелочи. Стабильную суспензию наполнителя получают путем мокрого размола его в присутствии стабилизаторов. При сливе обеих суспензий происходит коагуляция TiO_2 и наполнителя, после чего осадок промывают и сушат.

2. Метод совместного гидролиза, который состоит в том, что в раствор сернокислого титана перед гидролизом вводят наполнитель, тщательно перемешивают, производят гидролиз обычными способами, после чего полученную смесь метатитановой кислоты и наполнителя прокаливают при высокой температуре.

Метод совместного гидролиза представляет интерес в связи с тем, что при этом происходит наиболее тесное смешение компонентов и, кроме того, гидролиз может быть произведен без применения зародышей, роль которых выполняют активные центры наполнителя.

Вариантом этого метода является смешение метатитановой кислоты с наполнителем с последующим прокаливанием полученной смеси.

Из методов получения смешанных титановых пигментов наибольшее значение имеет метод механического смешения сухих порошков или влажных паст TiO_2 и наполнителя, а также метод совместного гидролиза.

Титано-бариевые пигменты получаются смешиванием TiO_2 с сернокислым барием, в основном бланфиксом. Удельный вес титано-бариевых пигментов на основе анатаза составляет 4,24, а на основе рутила — 4,33.

Атмосфероустойчивость, в том числе и стойкость к мелению этих пигментов, заметно лучше, чем неразбавленной TiO_2, в особенности это относится к TiO_2 модификации анатаз. В связи с этим титано-бариевые пигменты применяют весьма широко для окрасочных работ всех видов.

Бланфикс, применяемый для производства титано-бариевых пигментов, получается путем взаимодействия сернистого бария с сернокислым натрием или хлористого бария с серной кислотой. Можно также работать с бланфиксом, получаемым переосаждением природного барита из концентрированной серной кислоты. Условия осаждения во всех случаях должны быть подобраны таким образом, чтобы получался бланфикс с определенным размером частиц: примерно 0,4—0,75 μ и не более 1 μ. Применение более крупнодисперсного бланфикса, а также природного барита приводит к довольно сильному снижению укрывистости смешанного пигмента.

Титано-бариевые пигменты получают как механическим смешением TiO_2 с бланфиксом, так и путем совместного гидролиза.

Совместный гидролиз осуществляется таким образом, что к раствору сернокислого титана добавляется паста бланфикса, тщательно размешивается, после чего производится гидролиз путем кипячения раствора [44]. По окончании гидролиза осадок промывается и прокаливается при 900°. По некоторым данным, рекомендуется добавление к раствору сернокислого титана не только бланфикса, но и некоторого количества осажденного сернокислого кальция, который более способствует гидролизу, чем бланфикс. После гидролиза осадок промывают и прокаливают; при промывке из осадка удаляется сернокислый кальций.

Титано-кальциевые пигменты получаются смешиванием TiO_2 с безводным сернокислым кальцием — природным или осажденным. Удельный вес титанокальциевых пигментов на основе анатаза составляет 3,13, а на основе рутила — 3,25. Они применяются в основном для внутренних работ, а не для наружных из-за частичной растворимости $CaSO_4$ в воде. В последнее время доказана возможность его применения для окраски фасадов.

Титано-кальциевые пигменты получают путем как механического смешения, так и совместного гидролиза, причем в первом случае обычно применяют природный ангидрит, а во втором осажденный сернокислый кальций. Последний получают добавлением раствора извести в воде к концентрированной серной кислоте при 70—75° (например, 15 *кг* CaO в 200 *л* воды к 78%-ной H_2SO_4) и выдерживанием массы при размешивании в течение 2—3 час. до получения безводного продукта; сернокислый кальций при этом должен также получаться в виде частиц зернистой, а не игольчатой формы. Затем к осадку $CaSO_4$ добавляют раствор сернокислого титана, производят гидролиз, промывку и прокалку продукта. Вследствие частичной растворимости $CaSO_4$ содержание его в пигменте при промывке уменьшается.

При механическом смешивании природный ангидрит подвергают тонкому размолу, после чего производят смешивание с TiO_2.

Титано-магниевые пигменты производятся механическим смешением двуокиси титана с тальком в сухом или мокром виде. Тальк предварительно подвергают размолу, обычно мокрому, смешивают с пастой TiO_2 и сушат. Удельный вес этих пигментов на основе анатаза составляет 3,10, а на основе рутила — 3,18.

Титано-магниевые пигменты значительно устойчивее к мелению и к атмосферным воздействиям, чем неразбавленная TiO_2, в этом случае даже пигменты на основе анатаза выдерживают длительное облучение без меления.

В связи с этим титано-магниевые пигменты применяются весьма широко для окрасочных работ всех видов.

На рис. 65, 66 и 67 представлена схема производства двуокиси титана.

Титановый концентрат поступает в бункер *1* и далее в барабанную сушилку *2*, обогреваемую мазутом или генераторным газом.

Высушенный концентрат подается в бункер *5*, из которого поступает на размол в шаровую мельницу *6*, работающую в замкнутом цикле с воздушным сепаратором *7*. Избыточный воздух выбрасывается из замкнутой системы в атмосферу через всасывающий фильтр с автоматическим встряхиванием *8*. Из циклона *10* размолотый концентрат поступает в бункер *11* и через бункерные весы *13* в аппарат разложения *14*, в который предварительно заливается серная кислота из сборника через мерник *15*.

Раствор из аппарата разложения подается на непрерывное восстановление *17*, откуда направляется в сгуститель непрерывного действия *21* для отделения шлама. Коагулянт добавляют из мешалки *19* в сгуститель через скиповый питатель *20*. Сгущенный шлам репульпируется и отделяется от раствора на барабанном вакуум-фильтре *24* с намывным слоем из древесной муки. Раствор от промывки шлама направляется на выщелачивание плава в аппарат разложения, а шлам, сбрасываемый с фильтра, репульпируется в мешалке *27* и перекачивается на станцию нейтрализации. Осветленный раствор из сгустителя *21* непрерывно поступает на вакуум-кристаллизационную установку *30*. Раствор после кристаллизации железного купороса подвергается сгущению в сгустителе непрерывного действия *32*. Оттуда осветленный раствор поступает в приемный бак *34* и направляется затем на контрольную фильтрацию на фильтр *36*. В приемный бак *34* непрерывно добавляется древесная мука. Сгущенная пульпа железного купороса поступает на центрифугу непрерывного действия с пульсирующей выгрузкой осадка *33*. Из центрифуги железный купорос транспортируется на склад. Чистый раствор из сборника *37* направляется на вакуум-выпарку в аппараты непрерывного действия *39*. Из сборника *40* упаренный раствор перекачивается в аппарат для гидролиза *55*. В него добавляются из мерника *45* зародыши, приготовленные в аппарате *44* из раствора сернокислого титана, или из мерника *54* рутилизирующие зародыши, приготовленные из четыреххлористого титана в аппарате *53*.

Суспензия метатитановой кислоты перекачивается на барабанный вакуум-фильтр *59*, с намывным слоем из древесной муки, на котором отделяется гидролизная кислота. Метатитановая кислота подвергается затем промывке репульпацией с фильтрацией на барабанных вакуум-фильтрах *60* со шнуровым съемом осадка. В баке *63* производится отбелка метатитановой кислоты, после чего следует промывка на барабанных вакуум-фильтрах *60*. Затем в баке *67* метатитановая кислота смешивается с K_2SO_4 или ZnO, фильтруется снова на барабанном вакуум-фильтре *60*, с которого сбрасывается на транспортер и поступает в прокалочную трубчатую печь *74*. Газы, выходящие из печи, проходят через скруббер *72* и выбрасываются в атмосферу. Двуокись титана после печи *74* охлаждается в холодильном барабане, размалывается на роликовой мельнице с встроенным сепаратором, упаковывается в тару при

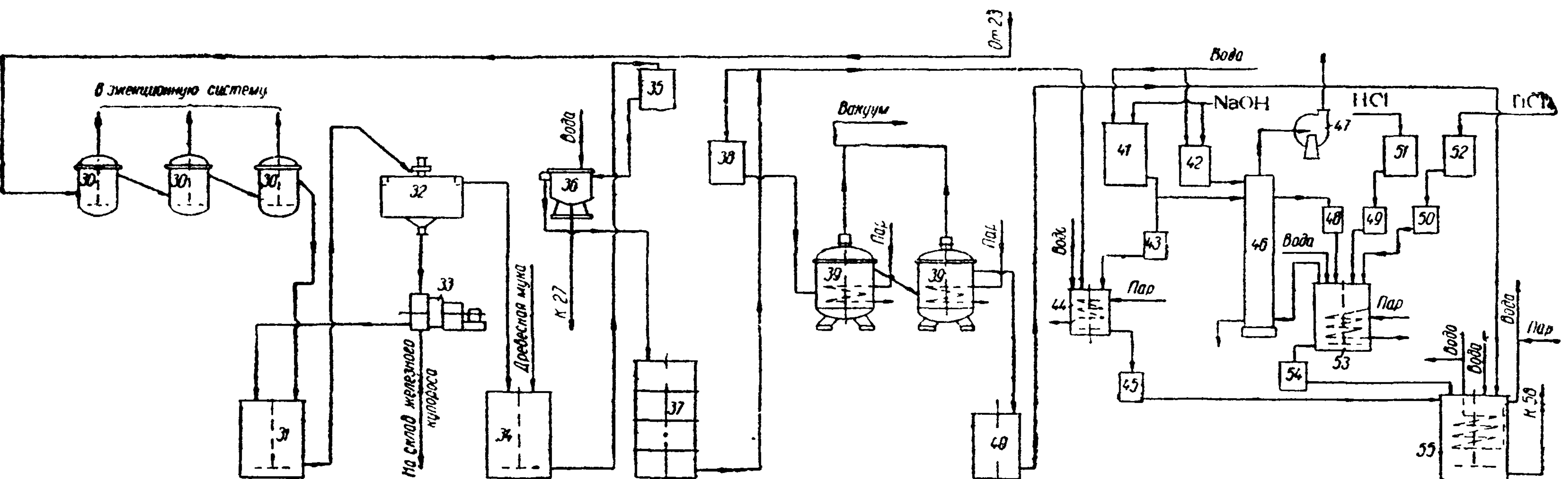


Рис. 65. Схема получения двуокиси титана. Отделение получения раствора сернокислого титана, его очистки и гидролиза:

1 — бункер для ильменита; *2* — барабанная сушилка; *3* — топка к барабанной сушилке; *4* — дымосос; *5* — бункер для сухого ильменита; *6* — шаровая мельница; *7* — воздушный сепаратор; *8* — всасывающий фильтр; *9, 12, 47* — вентиляторы; *10* — циклон; *11* — бункер для молотого ильменита; *13* — бункерные весы; *14* — аппарат для разложения; *15* — мерник для серной кислоты; *16* — бункер для чугунных опилок; *17* — аппарат для восстановления; *18* — мерник для раствора Na_2S; *19* — аппарат для приготовления сернистого железа; *20* — скиповый питатель; *21* — сгуститель непрерывного действия; *22, 27* — репульпаторы; *23* — сборник слива из сгустителя; *24* — барабанный вакуум-фильтр; *25* — вакуум-котел; *26* — сборник оборотной воды; *28* — аппарат для приготовления намывного слоя; *29* — аппарат для растворения Na_2S; *30* — вакуум-кристаллизатор; *31* — сборник суспензии; *32* — сгуститель; *33* — центрифуга; *34* — сборник раствора сернокислого титана; *35, 38* — напорный бак; *36* — контрольный фильтр; *37* — сборник чистого раствора; *39* — вакуум-выпарной аппарат; *40* — сборник упаренного раствора; *41* — сборник раствора едкого натра; *42* — напорный бак для раствора едкого натра; *43, 48* — мерники для раствора едкого натра; *44* — аппарат для приготовления зародышей; *45* — мерник для зародышей; *46* — скруббер; *49* — мерник для соляной кислоты; *50* — мерник для четыреххлористого титана; *51* — сборник соляной кислоты; *52* — сборник четыреххлористого титана; *53* — аппарат для приготовления рутилизирующих зародышей; *54* — мерник рутилизирующих зародышей; *55* — аппарат для гидролиза.

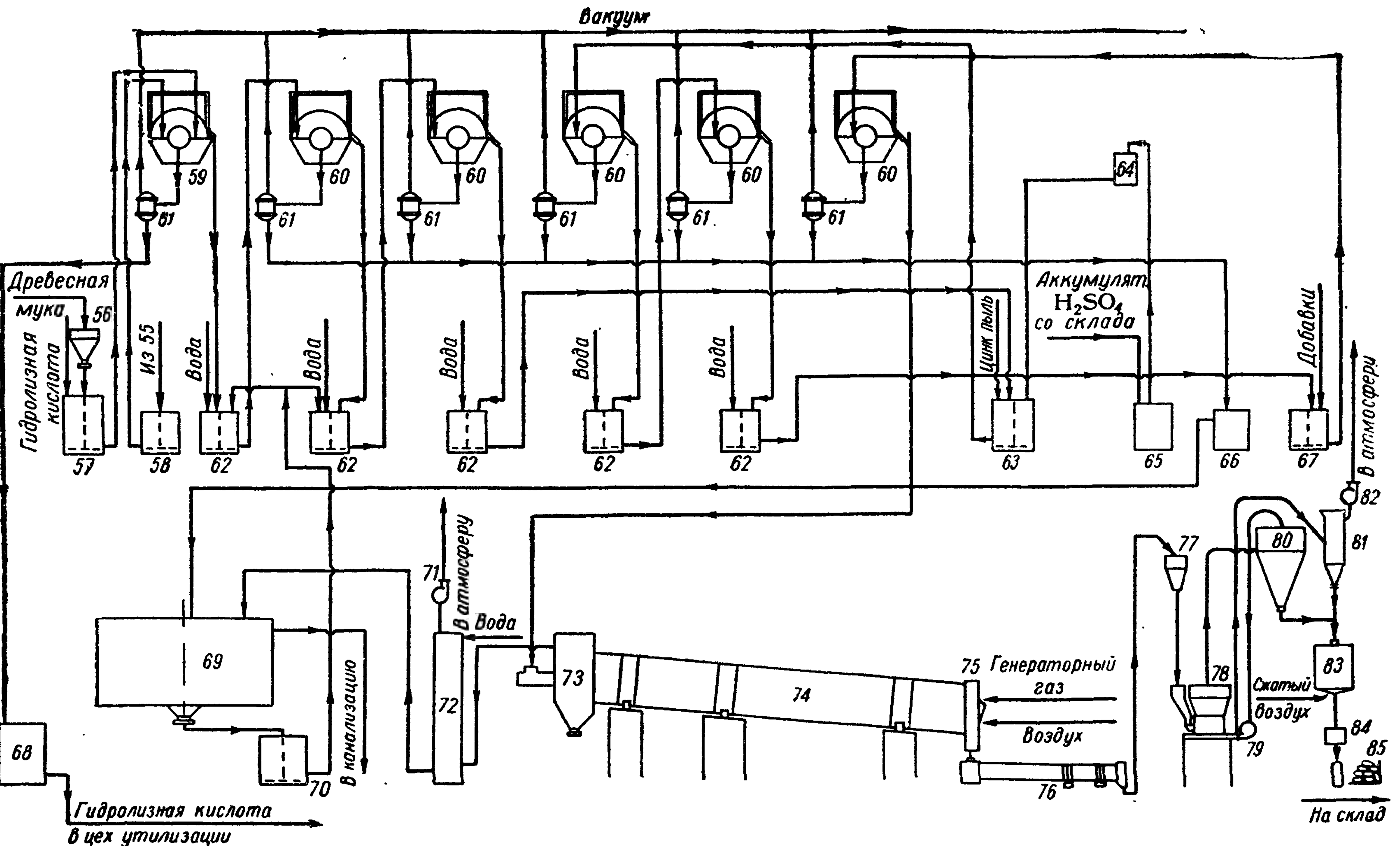


Рис. 66. Схема получения двуокиси титана. Отделение промывки и прокаливания метатитановой кислоты, размола и упаковки двуокиси титана:

56 — бункер для древесной муки; *57* — мешалка для древесной муки; *58* — сборник пульпы после гидролиза; *59* — барабанный вакуум-фильтр с намывным слоем; *60* — барабанный вакуум-фильтр; *61* — вакуум-котел; *62* — репульпатор; *63* — мешалка для отбелки; *64* — мерник для серной кислоты; *65* — приемник серной кислоты; *66* — гидравлический затвор; *67* — мешалка для солевой обработки; *68* — сборник гидролизной кислоты; *69* — сгуститель непрерывного действия для промывных вод; *70* — сборник суспензии; *71*, *82* — вентиляторы; *72* — скруббер; *73* — пыльная камера прокалочной печи; *74* — прокалочная вращающаяся печь; *75* — топка печи; *76* — холодильный барабан; *77* — бункер; *78* — трехроликовая мельница; *79* — эксгаустер; *80* — циклон; *81* — рукавный всасывающий фильтр; *83* — бункер для анатаза; *84* — полуавтоматические порционные весы; *85* — электрокар.

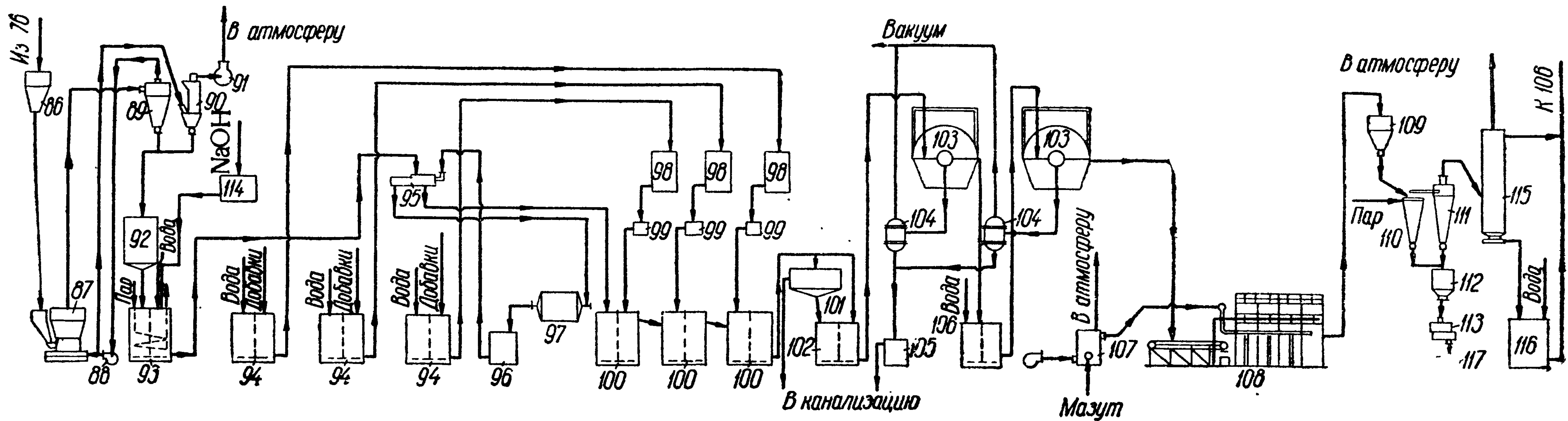


Рис. 67. Схема получения двуокиси титана. Отделение дополнительной мокрой обработки:

86 — бункер; *87* — трехроликовая мельница; *88* — эксгаустер; *89* — циклон; *90* — рукавный всасывающий фильтр; *91* — вентилятор; *92* — бункер для рутила; *93* — репульпатор; *94* — аппарат для добавок; *95* — центрифуга-отстойник; *97* — шаровая мельница; *96*, *106* — сборники суспензии; *98* — сборники добавок; *99* — скиповый питатель; *100* — аппарат для мокрой обработки; *101* — сгуститель непрерывного действия; *102* — сборник сгущенной суспензии; *103* — барабанный вакуум-фильтр; *104* — вакуум-котел; *105* — гидравлический затвор; *107* — калорифер; *108* — ленточная сушилка; *109* — бункер для двуокиси титана; *110* — микронайзер; *111* — циклон; *112* — бункер для двуокиси титана; *113* — полуавтоматические весы; *114* — сборник раствора едкого натра; *115* — конденсатор; *116* — сборник воды; *117* — электрокар.

помощи полуавтоматических (порционных) весов и вывозится электропогрузчиком на склад.

При выпуске двуокиси титана в форме рутил (а иногда также и анатаз) после прокаливания ее подвергают дополнительной мокрой обработке.

Выходящая из печи двуокись титана размалывается на роликовой мельнице *87*, репульпируется в растворе едкого натра в баке *94* и подается на классификацию в центрифугу-отстойник *95*. Грубая фракция из центрифуги поступает на размол в шаровую мельницу *97*, работающую в замкнутом цикле с классифицирующей центрифугой *95*. Тонкая фракция направляется в аппараты для дополнительной обработки *100*, в которые, через скиповые питатели *99*, непрерывно подаются заранее приготовленные растворы необходимых добавок. После сгущения в сгустителе непрерывного действия *101* пульпа двуокиси титана подвергается фильтрации и промывке на барабанных вакуум-фильтрах *103*. После промывки пасту двуокиси титана сушат в ленточной сушилке *108*, размалывают на микронайзере *110* и упаковывают.

На производство 1 *т* TiO_2 расходуется (в *т*):

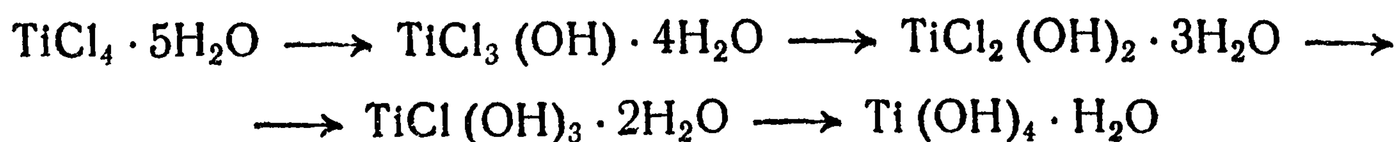
Ильменита (42%-ного)	3,1
Серной кислоты в расчете на моногидрат	4,7
Железных стружек	0,24

Получение двуокиси титана из четыреххлористого титана

Четыреххлористый титан $TiCl_4$ получается хлорированием при высокой температуре (~800°) обогащенных концентратов с высоким содержанием титана в присутствии восстановителей.

Четыреххлористый титан представляет собою бесцветную или слабоокрашенную (в желтый цвет) жидкость, дымящую на воздухе и растворимую в многих органических растворителях — бензоле, толуоле, хлороформе и др.; его т. пл. —23°, т. кип. +135,8°, уд. вес 1,73.

При внесении $TiCl_4$ в воду идет бурная реакция с образованием объемистого осадка и выделением большого количества тепла, причем вначале образуются гидраты $TiCl_4 \cdot 5H_2O$ и $TiCl_4 \cdot 2H_2O$, а затем происходит гидролиз с постепенной заменой атомов хлора гидроксильными группами. Схема реакции следующая:



$$TiCl_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow TiCl_3(OH) \cdot 4H_2O \longrightarrow TiCl_2(OH)_2 \cdot 3H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow TiCl(OH)_3 \cdot 2H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4 \cdot H_2O$$

При нагреве весь процесс гидролиза проходит быстро, на холоду же могут быть выделены промежуточные продукты.

Четыреххлористый титан применяется в промышленности довольно широко, так как он является наиболее доступным соединением титана и легко подвергается очистке путем перегонки [45].

Известны три метода получения TiO_2 из $TiCl_4$:

1) метод гидролиза водных растворов;
2) метод гидролиза в паровой фазе;
3) метод сжигания.

Метод гидролиза водных растворов. При работе по этому методу можно применять неочищенный $TiCl_4$.

Основными стадиями процесса являются гидролиз и прокаливание метатитановой кислоты. Гидролиз происходит в присутствии зародышей, получаемых из $TiCl_4$ при pH 2—3 путем разбавления или нейтрализации, и протекает весьма легко. Двуокись титана, полученная по этому методу, обладает низкими пигментными свойствами. Улучшение свойств может быть достигнуто путем гидролиза растворов $TiCl_4$, к которым добавлена серная кислота или сернокислый натрий из расчета 20—30% по отношению к TiO_2.

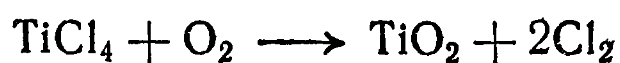
Практического значения этот метод не имеет.

Метод гидролиза в паровой фазе. Операции гидролиза и прокаливания при этом методе совмещены и проводятся в реакционной камере при температуре около 400°. Пары чистого $TiCl_4$ и воды подогреваются во избежание нежелательной низкотемпературной реакции и направляются в реакционную камеру, где происходит гидролиз и обезвоживание и образуется пигмент, свободный от Cl, белого цвета, с хорошими пигментными свойствами. При снижении температуры реакции до 300° также получается продукт, свободный от хлора, но с сильно желтоватой окраской.

К трудностям работы по этому методу относится подбор материалов для камеры, устойчивых к парам соляной кислоты при высокой температуре.

Метод сжигания. Процесс проводится таким образом, что пары $TiCl_4$ смешиваются с равным по объему количеством азота и смесь пропускается одновременно с нагретым воздухом через цилиндрическую реакционную трубку, подогреваемую снаружи до 1100°.

В трубке при температуре ~1000° происходит образование двуокиси титана по реакции



$$TiCl_4 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2Cl_2$$

после чего газовую суспензию направляют в пылевую камеру для разделения твердой и газообразной фазы; разделение может также производиться с помощью мешочных фильтров или аппарата Коттреля. Обычно на 1 *л* объема реакционной трубки вводят 0,5 *л* $TiCl_4$, 0,5 *л* N_2 и 1,0 *л* воздуха в 1 мин.

При работе по этому методу следует избегать длительного соприкосновения продуктов реакции с горячими стенками трубки во избежание спекания частиц и ухудшения их пигментных свойств. Для этого газообразные продукты реакционной смеси нагревают предварительно до температуры реакции, в связи с чем реакция протекает быстрее и взвесь TiO_2 может быть быстро удалена из

реакционного пространства. Отчасти нежелательные явления спекания устраняются тем, что на стенках трубки образуется «шуба» из двуокиси титана, которая защищает продукты реакции от соприкосновения с горячими стенками.

По некоторым данным, двуокись титана по этому методу получается таким образом, что пары $TiCl_4$ смешиваются с очищенным генераторным газом и поджигаются в воздухе.

Технические требования к двуокиси титана следующие:

Пигментные сорта двуокиси титана

	Модификация анатаз	Модификация рутил
Содержание TiO_2 в %, не менее	98	96
Содержание водорастворимых солей в %, не более	0,6	0,6
Содержание влаги в %, не более	0,6	0,6
Остаток на сите 4900 *отв/см*^{2} в %, не более	0,5	0,5
pH водной вытяжки	6,5—7,0	6,5—7,0
Укрывистость в *г/м*^{2}, не более	50	50
Цвет	По эталону	

Примечание. В настоящее время остаток лимитируется на сите 1600 *отв/см*^{2}, показатели те же. Для смешанных титановых пигментов лимитируется содержание TiO_2 не менее 28%, остальные показатели те же, что для неразбавленной TiO_2. В титано-кальциевом пигменте содержание водорастворимых солей не определяется.

Непигментные сортá двуокиси титана

	Сорт для конденсаторов	Сорт для твердых сплавов
Содержание TiO_2 в %, не менее	98	99,5
Содержание примесей в %, не более		
окись железа Fe_2O_3	0,1	0,1
сера, считая на SO_3	0,4	0,25
фосфор, считая на P_2O_5	0,05	0,06
тяжелые металлы Pb, Sb, Cu, Bi	—	Следы (не выше, чем в эталоне)

Глава V

ЛИТОПОН

Литопон впервые был получен в 1853 г. Де-Дуетом. Новый пигмент был назван металлической белой. Он состоял из эквимолекулярной смеси сернокислого бария и сернистого цинка и обладал низкой укрывистостью, вследствие чего не нашел применения в промышленности. В 1873 г. Дж. Орр обнаружил, что свойства литопона сильно изменяются, если его прокалить при температуре темно-красного каления и затем быстро охладить в холодной воде. В результате такой обработки укрывистость и интенсивность литопона повышаются, а цвет его становится чисто-белым. В 1874 г. был построен первый завод для производства литопона. С этого времени начинается промышленное производство литопона, который поступает на рынок под различными названиями. В 1900 г. этот пигмент был выпущен на рынок под названием литопон.

В 1881 г. было обнаружено, что при действии солнечного света на влажный литопон последний приобретает серую окраску, которая затем исчезает. Чувствительность литопона к свету была в последующие годы темой ряда исследовательских работ, в результате чего были найдены способы изготовления светостойкого литопона, т. е. такого пигмента, белый цвет которого при действии солнечного света остается почти неизменным. Изобретение способов изготовления светостойкого литопона позволило использовать этот пигмент в ряде случаев для замены цинковых и свинцовых белил, в связи с чем его мировое производство сильно возросло и в отдельные годы превышало 300 тыс. *т*. Особенно быстро производство литопона развивалось в США, которые производили в довоенные годы свыше 200 тыс. *т* в год, причем выпускались сорта с различным содержанием сернистого цинка. В послевоенные годы производство литопона в США почти совсем прекратилось вследствие усиленного развития производства белых пигментов на основе двуокиси титана — в основном смешанных титано-бариевых и титано-кальциевых пигментов.

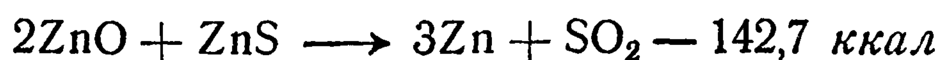
13*

Состав, свойства и области применения

Литопон представляет собою белое кристаллическое вещество. Он состоит из эквимолекулярной смеси ZnS и $BaSO_4$ с примесью небольших количеств ZnO. Природа литопона служила предметом многочисленных исследований. По данным одних исследователей, ZnS и $BaSO_4$ находятся в литопоне в виде механической смеси, по другим воззрениям, они образуют смешанные кристаллы. Рентгеноструктурным анализом литопона было доказано, что его составные части никаких соединений между собой не образуют, а существуют в пигменте самостоятельно. К такому же выводу на основании своих работ пришел и Гуревич [46]. Самостоятельное существование в литопоне сернистого цинка и сернокислого бария доказано также в НИИЛК работой Богоявленского и Кузнецовой, которые выделяли из литопона сернистый цинк отмучиванием и рентгенографически исследовали полуфабрикат и фабрикат.

Литопон состоит из кристаллических частиц, размеры которых колеблются в пределах 1—3 μ. Показатель преломления литопона, а следовательно, и его укрывистость зависят от соотношения в нем ZnS и $BaSO_4$, так как обе эти составные части литопона обладают различными показателями преломления. Показатель преломления ZnS $n_D = 2{,}37$, у $BaSO_4$ $n_D = 1{,}64$. Следовательно, чем выше содержание в литопоне ZnS, тем выше укрывистость литопона. Показатель преломления нормального литопона, по данным Богоявленского и Кузнецовой, $n_D = 2{,}0$. В таком нормальном литопоне состава ZnS + $BaSO_4$ сернистого цинка содержится 29,4%. Так как не только показатель преломления, но и все прочие пигментные свойства литопона зависят от присутствия в нем ZnS, то чем выше содержание ZnS в литопоне, тем выше качество последнего. Маслоемкость нормального литопона 11—15, содержание олифы в краске, готовой к употреблению, не превышает 30%.

Щелочи на литопон не действуют, минеральные кислоты разлагают ZnS с выделением H_2S. Крупным недостатком литопона является его чувствительность к свету. Для объяснения светочувствительности литопона было высказано предположение, что его потемнение является следствием реакции между сернистым цинком и окисью цинка, которая всегда присутствует в литопоне. В результате этой реакции выделяется молекулярный цинк, окрашивающий литопон в серый цвет:



$$2ZnO + ZnS \longrightarrow 3Zn + SO_2 - 142{,}7 \text{ ккал}$$

Потемнение литопона происходит только при наличии в нем незначительных количеств влаги и некоторых водорастворимых солей. Шульц [47], исследуя причины несветостойкости литопона, пришел к выводу, что последняя обусловлена присутствием в нем хлористых водорастворимых солей цинка. Исходя из этого, он рекомендует для получения светостойкого литопона гасить его

после прокаливания в очень слабой (2%-ной) серной кислоте, с тем чтобы полностью отмыть водорастворимые хлористые соли. Подробная сводка работ по светостойкости литопона составлена Голынкиным [48]. На основании литературных данных и данных своей работы он делает заключение, что потемнение литопона является следствием распадения сернистого цинка на металлический цинк и серу; последующее побеление потемневшего литопона он объясняет окислением молекулярного цинка в окись цинка.

Работы по изучению процесса потемнения литопона позволяют сделать следующие выводы:

а) светочувствительностью обладает только прокаленный литопон, до прокалки литопон совершенно светостоек;

б) потемнение и почернение литопона вызывается только коротковолновым светом;

в) потемнение или почернение литопона происходит вследствие распадения сернистого цинка на элементарные цинк и серу; при действии кислорода воздуха в присутствии влаги элементарный цинк окисляется в окись, и поэтому литопон вновь приобретает белый цвет;

г) почернение литопона может происходить только в присутствии следов влаги; при отсутствии влаги литопон не темнеет даже при очень интенсивном облучении ультрафиолетовым светом;

д) при полном отсутствии хлоридов литопон светостоек.

Сапгир и Давидовская [49] рекомендуют для получения светостойкого литопона вводить в раствор цинкового купороса водорастворимые соли кобальта из расчета 0,005% кобальта от веса металлического цинка. В промышленных условиях количество вводимого кобальта повышают до 0,015 и даже 0,018%.

Сернистый цинк, разложением которого объясняется потемнение литопона, может кристаллизоваться в двух кристаллических системах. При осаждении литопона сернистый цинк выпадает в виде сфалерита — вещества кубической системы, которое при нагревании до 1020° переходит в вурцит, кристаллизующийся в гексагональной системе. В присутствии некоторых веществ температура этого перехода снижается до 700—750°.

Преимущество литопона перед цинковыми белилами заключается в том, что он содержит 20% металлического цинка, в то время как цинковые белила содержат его 80%, а также в возможности применения в производстве литопона в качестве цинкового сырья различных цинксодержащих отходов, в то время как для производства белил по муфельному способу применяют высококачественный металлический цинк. Преимущество литопона перед свинцовыми белилами заключается в его безвредности и нечувствительности к действию сероводорода, а также и в меньшем содержании металла.

Литопон очень широко применяют в качестве пигмента в производстве тертых масляных и эмалевых красок для внутренних

работ. Для наружных работ литопон не применяют вследствие недостаточной его стойкости к атмосферным влияниям.

Литопон применяют предпочтительно перед другими белыми пигментами в производстве клеенки и линолеума, так как он не коагулирует, подобно цинковым и свинцовым белилам, в сильно полимеризованном льняном масле.

Химические основы процесса

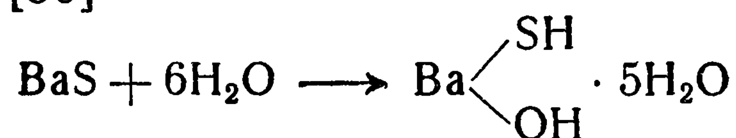
Литопон получают взаимодействием растворов $ZnSO_4$ и BaS:



$$BaS + ZnSO_4 \longrightarrow \underbrace{BaSO_4 + ZnS}_{\text{Литопон}} + 24\ \textit{ккал}$$

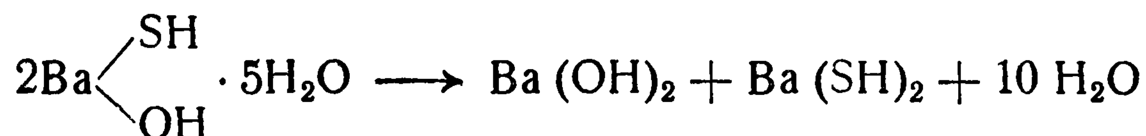
Так как исходные растворы, применяемые для производства литопона, содержат, кроме основных веществ, еще и продукты неизбежных побочных реакций, то при получении литопона наряду с основной реакцией протекают побочные реакции, в результате которых литопон всегда содержит некоторое количество ZnO. В растворе BaS такие примеси, вызывающие побочные реакции, появляются в результате гидролиза BaS.

Гидролиз BaS протекает в две стадии. Сначала вода присоединяется к BaS и образуется промежуточный продукт — основной сульфгидрат бария [50]



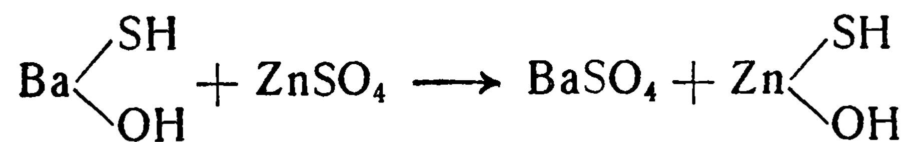
$$BaS + 6H_2O \longrightarrow Ba\begin{smallmatrix}SH \\ OH\end{smallmatrix} \cdot 5H_2O$$

а затем основной сульфгидрат бария распадается на сульфгидрат бария и гидрат окиси бария:

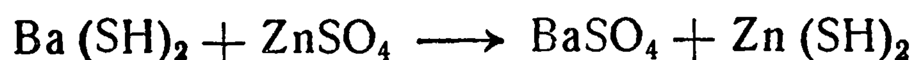


$$2Ba\begin{smallmatrix}SH \\ OH\end{smallmatrix} \cdot 5H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2 + 10\,H_2O$$

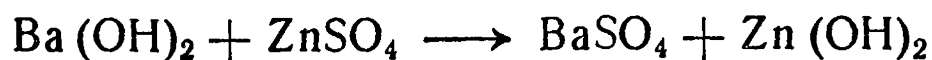
В результате взаимодействия этих продуктов гидролиза BaS с цинковым купоросом в литопоне образуются побочные продукты:



$$Ba\begin{smallmatrix}SH \\ OH\end{smallmatrix} + ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + Zn\begin{smallmatrix}SH \\ OH\end{smallmatrix}$$

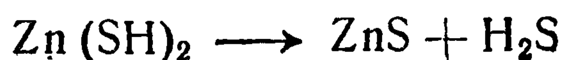


$$Ba(SH)_2 + ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + Zn(SH)_2$$



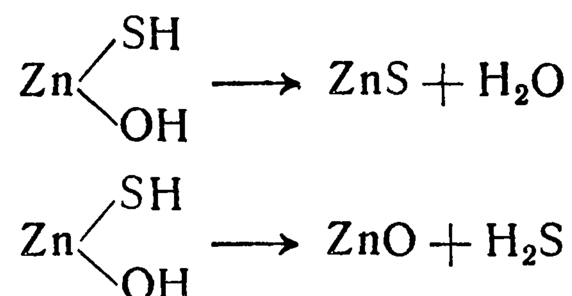
$$Ba(OH)_2 + ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + Zn(OH)_2$$

При последующем прокаливании литопона сульфгидрат цинка выделяет сероводород и превращается в сернистый цинк:



$$Zn(SH)_2 \longrightarrow ZnS + H_2S$$

Основной сульфгидрат цинка может превратиться либо в сернистый цинк, либо в окись цинка



$$Zn\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix} \longrightarrow ZnS + H_2O$$

$$Zn\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix} \longrightarrow ZnO + H_2S$$

а гидрат окиси цинка выделяет воду и превращается в окись цинка:



$$Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$$

Так как в концентрированных растворах сернистого бария гидролизу подвергается только небольшое количество BaS, то в осажденном литопоне обычно содержится ZnO не больше 1%. В таких концентрированных растворах BaS сульфгидрат и гидрат окиси бария должны находиться в отношении:

$$\frac{Ba(SH)_2}{Ba(OH)_2} = \frac{203}{171} = 1{,}19$$

где 203 — мол. вес $Ba(SH)_2$, а 171 — мол. вес $Ba(OH)_2$.

Практически же это отношение для крепких растворов не превышает 1,10—1,13, так как часть сульфгидрата бария окисляется воздухом в полисульфиды и гипосульфит бария. В слабых растворах гидролизуется большее количество BaS и окисляется большее количество $Ba(SH)_2$, и поэтому в слабых растворах отношение $Ba(SH)_2 : Ba(OH)_2$ падает даже ниже 1,0. При применении таких растворов для производства литопона количество ZnO в осажденном литопоне повышается до 2—3%. Чем отношение $Ba(SH)_2 : Ba(OH)_2$ меньше, тем количество ZnO в осажденном литопоне больше.

Содержание ZnO в литопоне зависит также от наличия в растворе $ZnSO_4$ основных сернокислых солей цинка. Основные сернокислые соли появляются в растворе $ZnSO_4$ в тех случаях, когда для получения сернокислого цинка применяют избыточные количества цинкового сырья. Образующиеся при этом основные соли при последующем взаимодействии с BaS образуют литопон, содержащий окись цинка. Точный состав этих основных сернокислых солей неизвестен, но если изобразить их состав формулой $m ZnSO_4 \cdot n ZnO$, то при получении литопона наряду с основной реакцией будет протекать реакция



$$m ZnSO_4 \cdot n ZnO + m BaS \longrightarrow m(BaSO_4 + ZnS) + n ZnO$$

т. е. будет осаждаться литопон, содержащий ZnO. Чем больше в растворе цинкового купороса содержится основных солей, тем выше содержание окиси цинка в получаемом литопоне.

Раствор цинкового купороса, полученный по методу так называемого хлорирующего обжига (см. ниже), содержит наряду с $ZnSO_4$ также $ZnCl_2$ и небольшие количества Na_2SO_4. Вследствие

присутствия в растворе этих компонентов наряду с основной реакцией получения литопона протекает также побочная реакция:



$$BaS + ZnCl_2 \longrightarrow BaCl_2 + ZnS + 15{,}6 \text{ ккал}$$

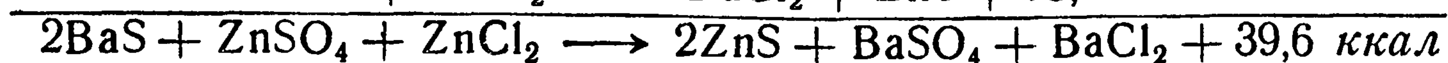
Эта побочная реакция, протекая одновременно с основной реакцией осаждения литопона, вызывает изменение его состава:



$$BaS + ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + ZnS + 24 \text{ ккал}$$



$$BaS + ZnCl_2 \longrightarrow BaCl_2 + ZnS + 15{,}6 \text{ ккал}$$



$$2BaS + ZnSO_4 + ZnCl_2 \longrightarrow 2ZnS + BaSO_4 + BaCl_2 + 39{,}6 \text{ ккал}$$

Из суммарной реакции следует, что в результате содержания в растворе цинкового купороса некоторого количества $ZnCl_2$ получается литопон другого состава. В таком литопоне на одну молекулу $BaSO_4$ приходится не одна молекула ZnS, а больше (в приведенном примере две). Сернистого цинка в таком литопоне содержится тем больше, чем больше $ZnCl_2$ в растворе цинкового купороса:



$$3BaS + ZnSO_4 + 2ZnCl_2 \longrightarrow 3ZnS + BaSO_4 + 2BaCl_2$$

Литопон с молекулярным отношением $BaSO_4 : ZnS = 1 : 1$ содержит (как было указано на стр. 196) 29,4% ZnS; при отношении 1 : 2 содержание ZnS возрастает до 45,5%, а при отношении 1 : 3 — до 55,7% и т. д.

Часть образующегося в этом случае $BaCl_2$ реагирует с небольшим количеством Na_2SO_4, содержащимся в растворе цинкового купороса, в результате чего выпадает $BaSO_4$:



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

В результате этой реакции содержание ZnS в литопоне несколько понижается, но все же остается выше нормального, т. е. выше 29,4%.

Изменяя количество $ZnCl_2$ в растворе цинкового купороса, можно получать литопоны с любым повышенным содержанием ZnS. Если необходим литопон нормального состава $ZnS + BaSO_4$ с содержанием ZnS 29,4% или еще ниже, к литопону с повышенным содержанием ZnS добавляют рассчитанное количество отбеленного тонко измолотого минерала барита (тяжелого шпата), состоящего почти исключительно из $BaSO_4$.

Различным сортам литопона присвоены следующие обозначения в зависимости от содержания ZnS (в %):

Желтая марка	15
Красная «	29
Лиловая «	35
Зеленая «	40
Бронзовая «	50
Серебряная «	60

Производство литопона распадается на три стадии: производство сернистого бария, производство цинкового купороса и производство литопона из полуфабрикатов.

Технологический процесс

Производство сернистого бария BaS

Сырьем для получения сернистого бария служит минерал барит, или тяжелый шпат, состоящий в основном из сернокислого бария. В СССР промышленные залежи барита известны на Кавказе в районе г. Кутаиси, в Алтайском крае, в Павлодарской области, в Карагандинской области на Урале и в ряде других мест.

Барит кристаллизуется в ромбической системе; это вещество белого, голубоватого, желтоватого, сероватого или красно-бурого цвета; уд. вес 4,3—4,5.

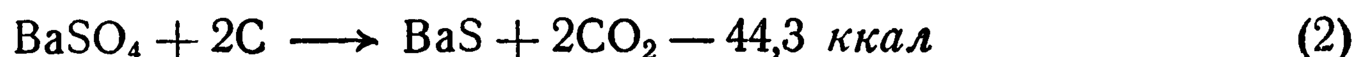
Сернистый барий получают восстановлением барита. В качестве восстановителя применяют различные сорта углей.

Восстановление барита углеродом можно представить либо реакцией



$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO - 121{,}7 \text{ ккал} \quad (1)$$

либо реакцией:

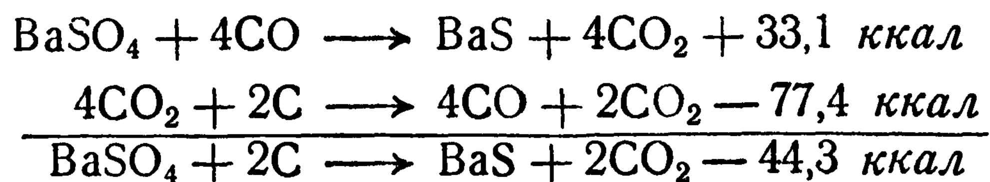


$$BaSO_4 + 2C \longrightarrow BaS + 2CO_2 - 44{,}3 \text{ ккал} \quad (2)$$

По данным Менделеева [51] и других исследователей, восстановление барита протекает по реакции (1).

Лилеев и Парет, исследуя процесс восстановления барита, пришли к выводу, что реакция восстановления протекает по уравнению (2). Согласно их данным, увеличение количества углерода против двух молекул на одну молекулу барита приводит только к потере углерода и понижению содержания BaS в плаве, так как количество балласта в плаве в этом случае увеличивается.

Юшкевич и Спиридонов [52] в результате весьма обстоятельной работы пришли к выводу, что барит восстанавливается не углеродом, а окисью углерода, и что восстановление барита происходит следующим образом: сначала часть угля шихты сгорает при недостаточном доступе воздуха с образованием окиси углерода, а затем уже происходит процесс восстановления барита окисью углерода по схеме:



$$\begin{array}{l} BaSO_4 + 4CO \longrightarrow BaS + 4CO_2 + 33{,}1 \text{ ккал} \\ \underline{4CO_2 + 2C \longrightarrow 4CO + 2CO_2 - 77{,}4 \text{ ккал}} \\ BaSO_4 + 2C \longrightarrow BaS + 2CO_2 - 44{,}3 \text{ ккал} \end{array}$$

Таким образом, Юшкевич и Спиридонов в своей работе показали, что хотя согласно суммарной реакции на восстановление одной молекулы барита расходуются действительно 2 молекулы углерода, однако самый процесс восстановления происходит в результате действия на барит не углерода, а окиси углерода.

Плав, полученный при восстановлении барита, содержит, кроме BaS, растворимого в воде, другие соединения бария, нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах. Эта кислоторастворимая

часть плава состоит из $BaCO_3$, $BaSO_3$ и $BaSiO_3$. Кроме того, в плаве содержится всегда некоторое количество невосстановленного барита.

Юшкевич и Спиридонов в той же работе показали, что наличие в плаве невосстановленного барита является следствием обратимости реакции



$$BaSO_4 + 4CO \rightleftarrows BaS + 4CO_2$$

а углекислый барий образуется в результате реакции:



$$BaS + 4CO_2 \longrightarrow BaCO_3 + SO_2 + 3CO$$

$BaSO_3$ появляется в плаве вследствие неполного восстановления барита:



$$BaSO_4 + CO \longrightarrow BaSO_3 + CO_2$$

Принимая, что восстановление барита протекает по реакции



$$BaSO_4 + 4CO \longrightarrow BaS + 4CO_2$$

Юшкевич и Спиридонов вычислили процентное содержание CO и CO_2 в газовой фазе для температур от 700 до 1200° и затем сравнили вычисленные ими данные с данными анализа газовой фазы опытов. Полученные ими результаты сведены в табл. 23.

ТАБЛИЦА 23

Температура, °C	Вычисленное соотношение между CO и CO_2		Найдено анализом соотношение между CO и CO_2	
	CO	CO_2	CO	CO_2
700	2,1	97,9	1,7	98,3
800	3,1	96,9	2,5	97,5
900	4,4	95,6	3,5	96,5
1000	5,8	94,2	4,3	95,7
1100	7,5	92,5	5,5	94,5
1200	9,0	91,0	7,6	92,4

Изучая зависимость скорости восстановления барита от температуры и сорта угля, эти исследователи нашли, что реакция восстановления барита начинается уже при 700°, но при этой температуре идет очень медленно; с повышением же температуры скорость реакции увеличивается.

По данным других исследователей, такое повышение скорости реакции имеет место только до 1150—1200°, после чего скорость реакции начинает падать. Данные Юшкевича и Спиридонова представлены в виде кривых на рис. 68, где по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — количество барита, перешедшего в растворимое состояние. Из этих кривых видно, что при 1000° процесс

восстановления заканчивается меньше чем за 1 час. На рис. 69 приведены данные о зависимости скорости восстановления барита

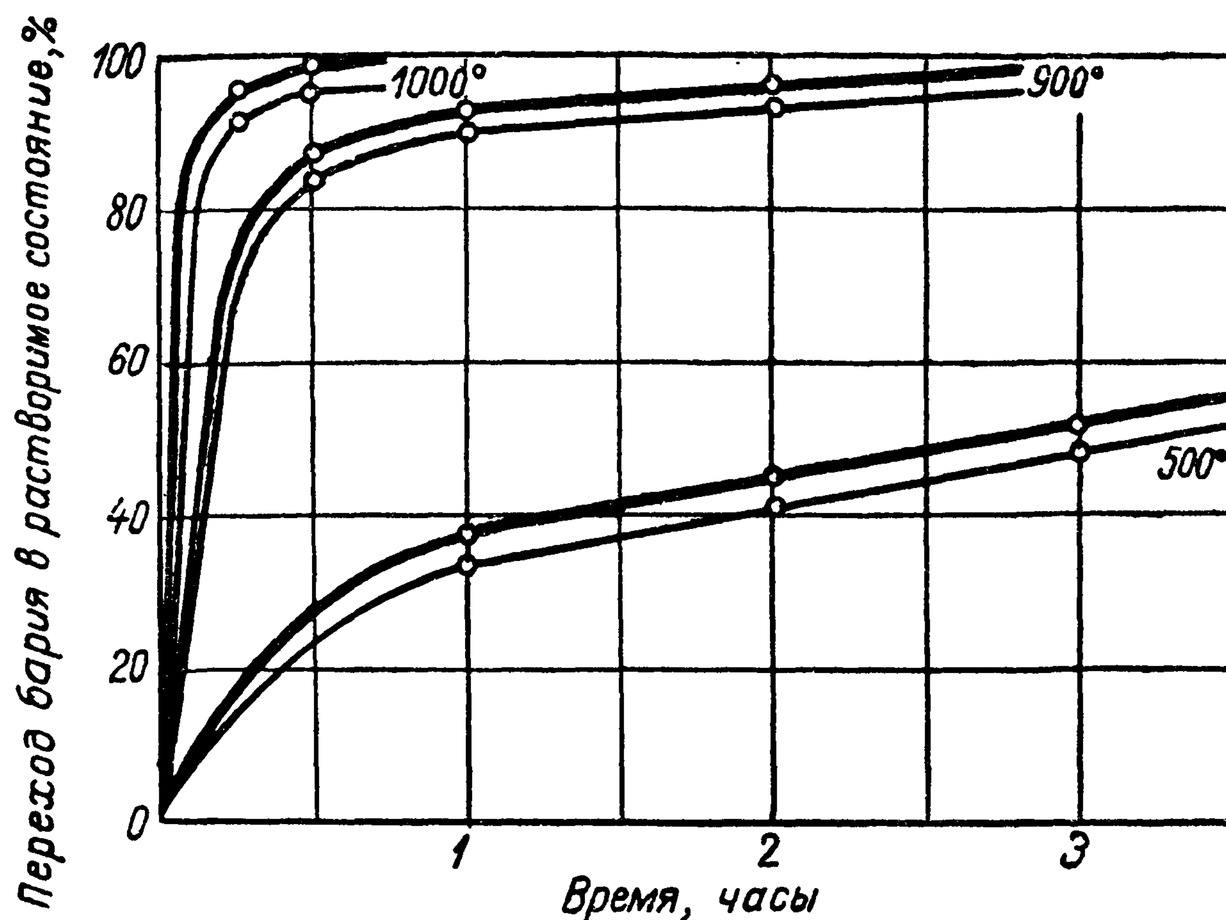


Рис. 68. Зависимость скорости восстановления барита от температуры:

——— кислоторастворимый барит; ——— водорастворимый барит.

от сорта угля. Как видим, лучшим восстановителем барита является каменный уголь. При температуре выше 900° кокс восстанавливает барит с такой же скоростью, как и каменный уголь.

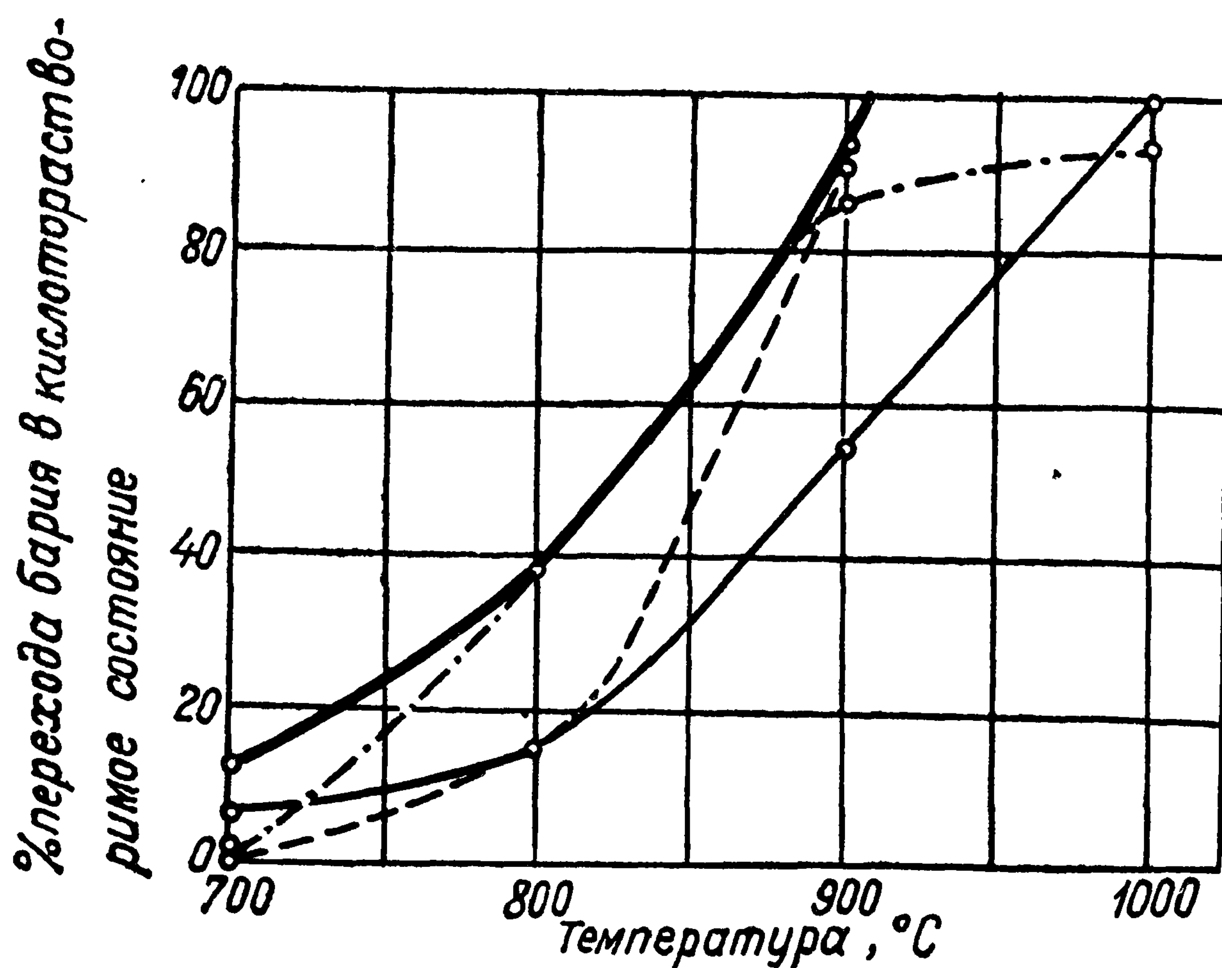


Рис. 69. Зависимость скорости восстановления барита от сорта угля:

——— древесный уголь; — — — кокс; —·—·— антрацит; ——— каменный уголь.

Изучение влияния естественных примесей барита на процесс его восстановления показало, что присутствие SiO_2 в барите снижает выход BaS; содержание окислов железа вызывает образование легкоплавких шлаков, налипающих вместе с плавом на поверхность вращающейся печи; присутствие Al_2O_3 на выход BaS влияет мало. Снижение выхода BaS в присутствии SiO_2 объясняется образованием $BaSiO_3$.

В промышленности для получения сернистого бария применяют барит, содержащий $BaSO_4$ не менее 94% и минимальное количество SiO_2 (не более 3%). В присутствии бо́льших количеств SiO_2 часть образовавшегося BaS расходуется на образование $BaSiO_3$. В качестве восстановителя применяют молотый антрацит или коксовую мелочь, которая является отходом производства газовых заводов.

На некоторых зарубежных заводах в качестве восстановителя применяют уголь, содержащий 10—15% летучих, который в целях удешевления смешивают с коксовой мелочью в отношении 1 : 1. Применение жирного угля в качестве восстановителя объясняется его способностью выделять при нагревании смолу, которая цементирует шихту и будто бы способствует повышению выхода сернистого бария. Однако наряду с цементацией шихты выделяющаяся смола вызывает и налипание шихты на футеровку печи. Это налипание может принимать такие размеры, что просвет печи сильно уменьшается и печь приходится останавливать для чистки. Поэтому целесообразнее в качестве восстановителя пользоваться только антрацитовой или коксовой мелочью.

Для производства сернистого бария барит и коксовую мелочь измельчают и смешивают (рис. 70, *а*). Барит подают в цех в вагонетках и загружают для грубого измельчения в щековую дробилку *24*. Прошедший сквозь дробилку барит элеватором *26* подают в бункер *28*, откуда барит идет в непрерывно действующую шаровую мельницу *29*, а из нее самотеком ссыпается в бункер *30*. Коксовую мелочь измельчают, если в ней имеются крупные кусочки, на вальцовой дробилке *25* до получения кусочков размером 5—7 *мм*, а барит — до получения крупки размером 1—2 *мм*.

При таком измельчении барита процесс его восстановления протекает вполне удовлетворительно, так как BaS, образующийся на поверхности крупинок барита, при вращении печи стирается и обнажает поверхность невосстановленного барита. Более тонкое измельчение барита приводит к увеличению его уноса дымовыми газами в пыльную камеру *37*, вследствие чего возникают потери производства и приходится часто чистить пыльную камеру.

Из различных конструкций печей, предложенных для восстановления барита, в настоящее время приняты механические вращающиеся печи, что дало возможность сделать процесс непрерывным и механизировать очень трудоемкую операцию размешивания плава в печи.

Дозировку барита и коксовой мелочи производят тарельчатыми питателями, помещенными под бункерами *30* и *31*. На 100 вес. ч. барита берут 25—28 вес. ч. коксовой мелочи. Смесь барита с коксовой мелочью тщательно перемешивают смесительным шнеком *33*, после чего подают элеватором *34* в бункер *35*, а оттуда шнековым питателем *36* в печь *38*. В СССР на литопонных заводах применяются печи длиной 22 *м* и диаметром 1,8 *м*. Они установлены под углом 2°30′ к горизонту (рис. 71).

Для нагревания печи может быть использован любой вид топлива, однако наиболее удобно пользоваться газом или нефтью, так как подачу этих видов топлива в печь можно легко регулировать, а следовательно, можно легко установить и автоматическую регулировку температуры в печи.

Шихта и газ движутся в печи по принципу противотока: продукты сгорания газа, обогрев зону реакции, продолжают двигаться дальше и, встречая свежую шихту, подогревают ее за счет остаточного тепла.

Плав имеет вид рыхлой раскаленной докрасна массы. Если обжиг произведен правильно, поверхность плава быстро темнеет. По темнеющей поверхности изредка пробегают синие огоньки вследствие продолжающегося горения окиси углерода. Правильно обожженный плав бывает черного цвета и не содержит спекшихся кусков. Неправильно обожженный плав остается раскаленным в течение многих часов; он окрашен в темно-серый цвет и содержит много крупных спекшихся комков.

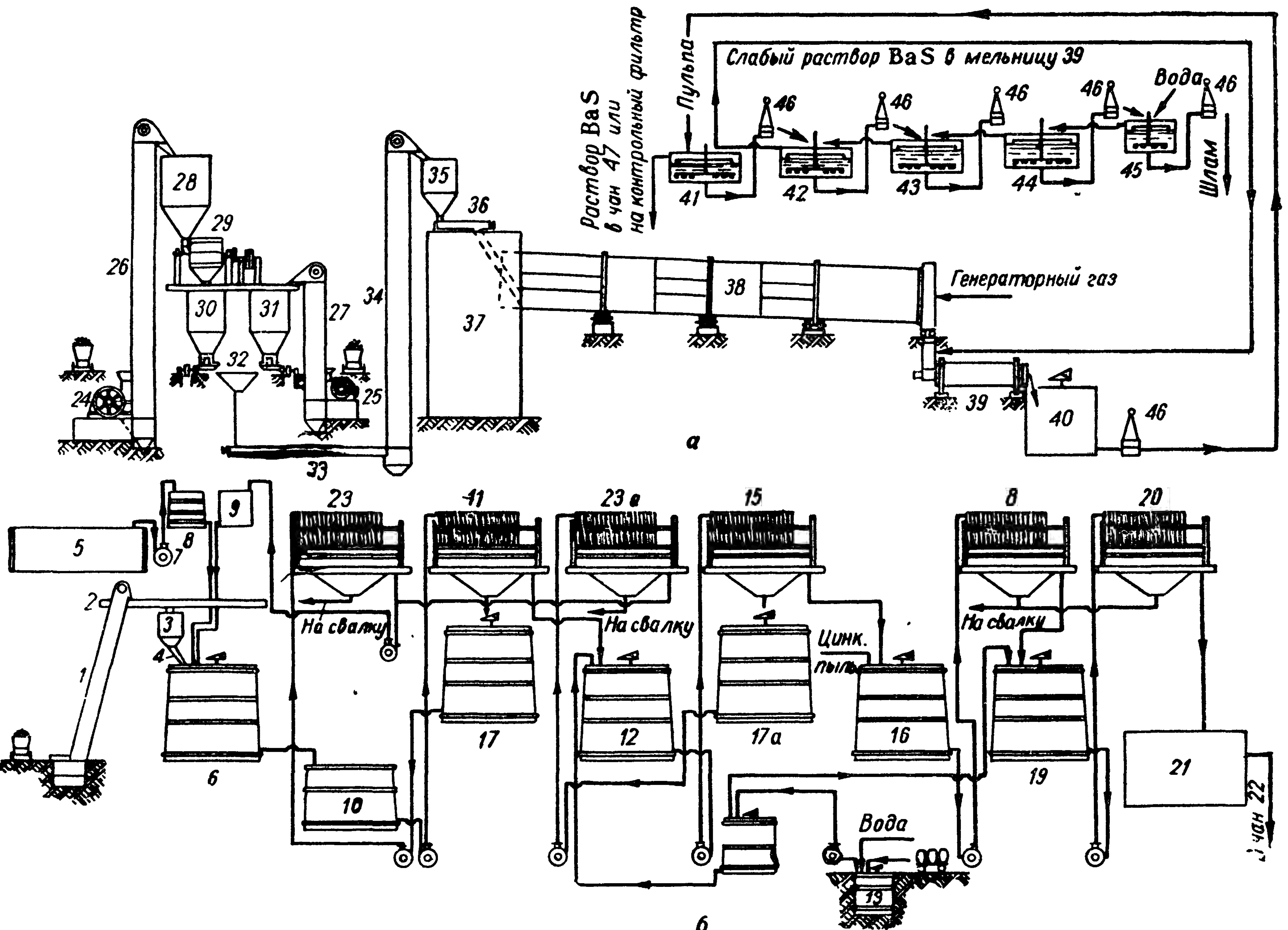
Для контроля работы печи необходимо периодически производить анализ плава. Для этого навеску плава выщелачивают горячей водой; полученный раствор BaS охлаждают и затем титруют соляной кислотой или иодом.

Количество сернистого бария в плаве колеблется в пределах 65—75%. Кроме сернистого бария, в плаве содержится невосстановленный барит, кислоторастворимые соли бария, окислы железа и алюминия и несгоревшая коксовая мелочь.

Восстановление сернокислого бария в шихте продолжается 1—1,5 часа. При более длительном пребывании шихты в печи из нее выгорают остатки кокса, вследствие чего анализ показывает повышение в плаве процентного содержания сернистого бария, хотя абсолютное количество его не только не повышается, но может даже понизиться за счет перехода его в углекислый барий (стр. 202).

Поэтому судить о работе печи по одному содержанию сернистого бария в плаве нельзя, а для правильных выводов необходимо знать, какое количество сернистого бария должно получиться из загруженного в печь барита и какое количество его получилось в действительности, т. е. необходимо определить выход.

Под выходом понимают отношение количества материала, полученного в результате процесса, к теоретически возможному. Расчет


Слабый раствор BaS в мельницу 39
Раствор BaS в чан 47 или на контрольный фильтр
Пульпа
Вода
Шлам
Генераторный газ
На свалку
На свалку
На свалку
Цинк. пыль
Вода
в чан 22
а
б

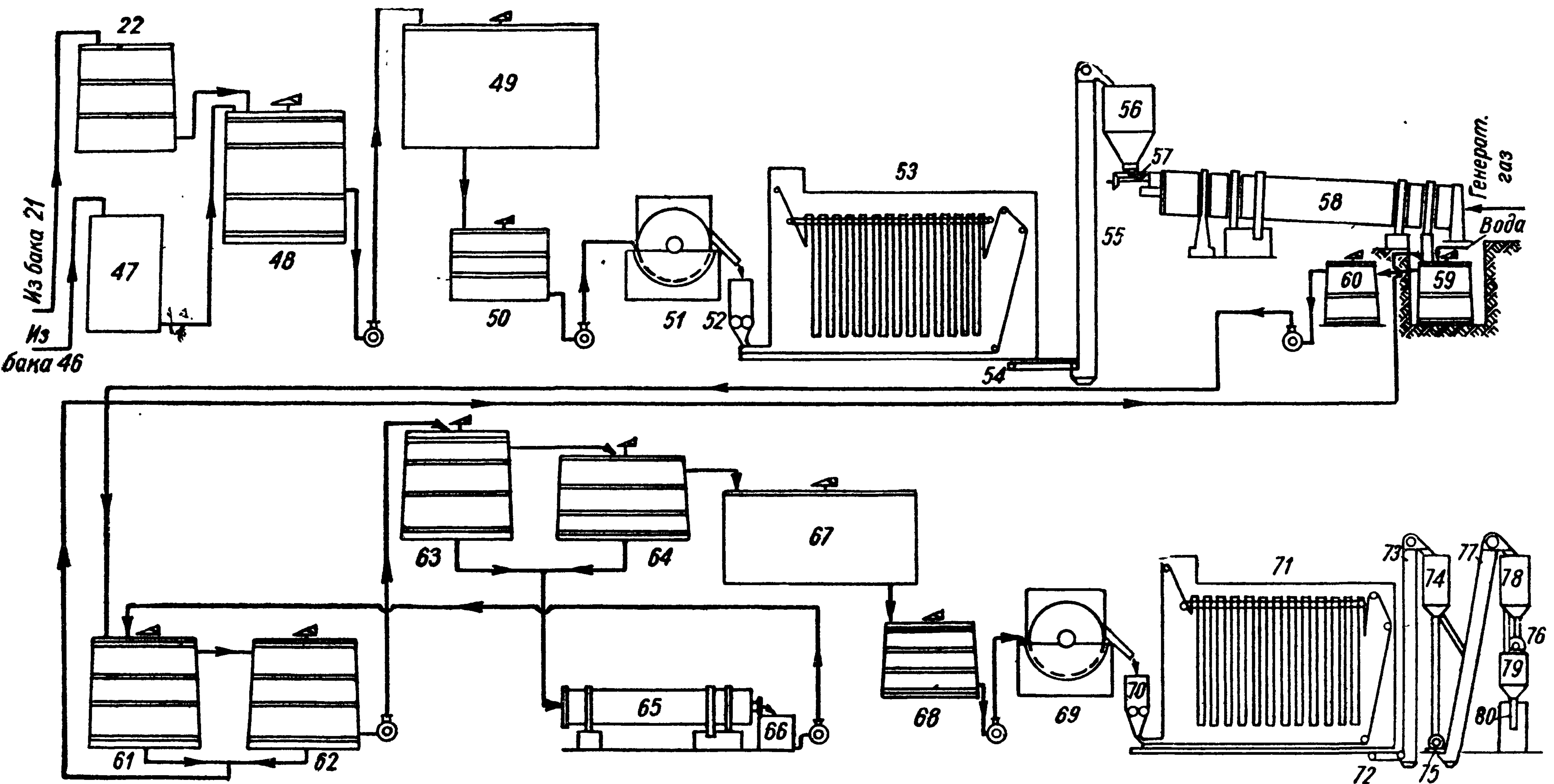
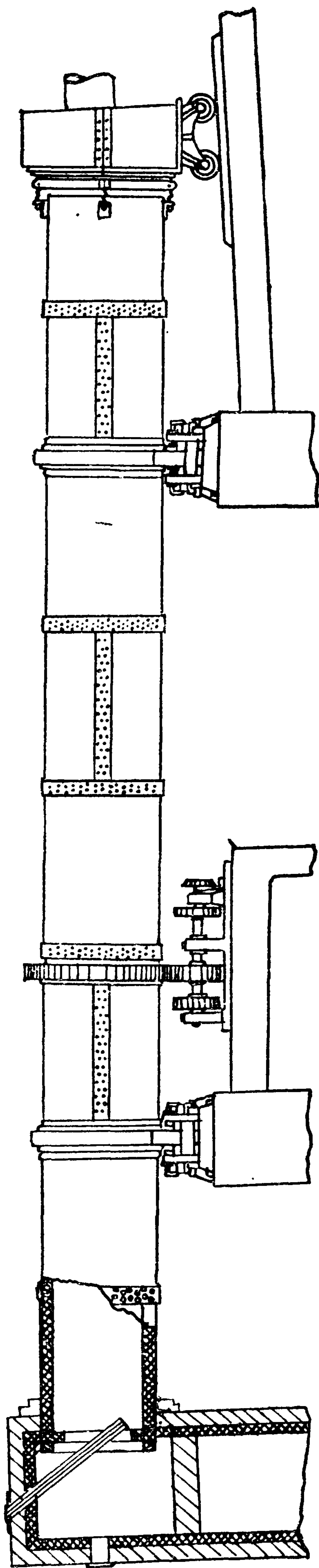


Рис. 70. Схема получения литопона:

1, 55, 73, 77 — элеваторы; *2* — шнек; *3, 56, 74, 78* — бункеры; *4* — рукав; *5* — хранилище серной кислоты; *6* — чан для растворения цинкового сырья в серной кислоте („черный" чан); *7* — центробежный насос; *8* — напорный бак для серной кислоты; *9* — напорный бак для промывных вод (слабых растворов купороса) с фильтрпрессов *23* и *23а*; *10* — отстойный чан; *11* — „черный" фильтрпресс; *12* — чан для очистки раствора купороса от железа и марганца („красный" чан); *13* — чан для растворения белильной извести; *14* — чан для отстоя гипохлоритной суспензии; *15* — „красный" фильтрпресс для отделения гидратов окиси железа и марганца; *16* — агитаторный чан для выделения тяжелых металлов; *17* — чан для промывки черных кеков; *17а* — чан для промывки красных кеков; *18* — агитаторный фильтрпресс для отделения тяжелых металлов; *19* — чан для контрольной очистки от железа и марганца; *20* — контрольный фильтрпресс; *21* — сборник для готового купороса; *22* — напорный чан для готового купороса; *23* — фильтрпресс для отделения промытых черных кеков; *23а* — фильтрпресс для отделения промытых красных кеков; *24* — щековая дробилка; *25* — вальцовая дробилка для измельчения коксовой мелочи; *26* — элеватор барита; *27* — элеватор коксовой мелочи; *28, 30* — бункеры для барита; *29* — шаровая мельница для измельчения барита; *31* — бункер для измельченной коксовой мелочи; *32* — воронка; *33* — смесительный шнек; *34* — элеватор шихты; *35* — бункер для шихты; *36* — шнековый питатель печи; *37* — пыльная камера; *38* — вращающаяся печь; *39* — шаровая мельница; *40* — чан для приема пульпы; *41—45* — уплотнители Дорра; *46* — насос Дорко; *47* — напорный чан для раствора сернистого бария; *48* — чан для осаждения литопона; *49* — чан-уплотнитель; *50* — подогреватель; *51* — вакуум-фильтр; *52, 70* — питатели; *53* — ленточная сушилка; *54* — транспортер; *57* — тарельчатый питатель; *58* — муфельная вращающаяся печь; *59, 60* — чаны гашения; *61* — чан для разбавления литопонной суспензии; *62* — чан для разбавленной суспензии; *63* — первый классификатор; *64* — второй классификатор; *65* — шаровая мельница мокрого помола; *66* — бак для измельченной суспензии; *67* — отстойник; *68* — подогреватель; *69* — вакуум-фильтр для литопона; *71* — ленточная сушилка фабриката; *72* — ленточный транспортер; *75, 76* — дезинтеграторы; *79* — бункер упаковочной машины; *80* — упаковочная машина.


Рис. 71. Вращающаяся печь для восстановления барита.

выхода сернистого бария ведут по следующей схеме: если в печь загружено 500 *кг* шихты, содержащей 6% влаги, то сухого вещества в печь поступило 470 *кг*. Барит и уголь содержатся в смеси в отношении 10 : 2,8, а следовательно, в 470 *кг* сухой шихты барита содержится 367 *кг*.

При восстановлении барита из одной молекулы $BaSO_4$ получается одна молекула BaS. Из 233,5 *кг* барита получаются 169,5 *кг* сернистого бария, а из 367 *кг* барита, введенного в печь, должно получиться 266,4 *кг* сернистого бария из следующего расчета:

$$x = \frac{367 \cdot 169{,}5}{233{,}5} = 266{,}4\ кг$$

Если в результате обжига получено 310 *кг* плава и анализ показал в нем 70% сернистого бария, то количество сернистого бария в плаве определяется следующим расчетом:

$$x = \frac{310 \cdot 70}{100} = 217\ кг$$

Теоретически должно было получиться 266,4 *кг*, а получилось всего 217 *кг*, следовательно, получилось 81,5% теоретического количества:

$$x = \frac{217 \cdot 100}{266{,}4} = 81{,}5\%$$

Этот примерный расчет сделан из предположения, что барит состоит только из сернокислого бария. Практически же барит всегда содержит известное количество примесей, которое следует учитывать при расчетах.

Раскаленный плав из печи *38* поступает самотеком в шаровую мельницу *39*, в которую непрерывно поступает и слабый раствор сернистого бария, образующийся при выщелачивании плава. В шаровой мельнице слабый раствор сернистого бария нагревается за счет тепла раскаленного плава, а плав очень быстро охлаждается. Быстрое охлаждение плава в шаровой мельнице исключает возможность обратного окисления сернистого бария плава в сернокислый или

переход его в углекислый. Нагревание слабого раствора сернистого бария ускоряет переход в раствор сернистого бария, находящегося в плаве. Находящиеся в шаровой мельнице шары измельчают спекшиеся комки и таким образом также ускоряют переход в раствор сернистого бария.

Из шаровой мельницы *39* пульпа самотеком сливается в чан с мешалкой *40*, из которого насосом Дорко *46* подается на уплотнитель Дорра *41*, являющийся одним из звеньев системы уплотнителей, обеспечивающей непрерывный процесс выщелачивания сернистого бария. В уплотнителе *41* происходит разделение пульпы: твердый осадок собирается на дне, а осветлившийся крепкий раствор сернистого бария из верхней части уплотнителя направляется на производство литопона (в чан *47* рис. 70, *в*).

Шлам со дна уплотнителя *41* насосом Дорко *46* подается в уплотнитель *42*. Одновременно в желоб этого уплотнителя поступает самотеком промывная вода из уплотнителя *43*. Далее шлам перекачивается насосами Дорко последовательно в уплотнители *43*, *44* и *45*. В уплотнитель *45* заливается чистая вода, которая затем в виде слабого раствора движется навстречу шламу, т. е. переливается последовательно в уплотнители *44*, *43* и *42*. Концентрация слабого раствора сернистого бария при этом несколько повышается, но все же остается низкой.

При случайных расстройствах работы выщелачивателей Дорра в раствор сернистого бария могут попасть твердые частицы шлама, которые остаются в готовом литопоне в виде мелких черных крупинок. Для предупреждения попадания этих крупинок в литопон между уплотнителем Дорра *41* и напорным чаном *47* рекомендуется помещать фильтр. В простейшем случае в качестве фильтра применяют фильтрпресс или листовой фильтр под давлением.

Достоинство такой системы выщелачивания сернистого бария из плава заключается в возможности полной автоматизации процесса.

После выщелачивания в плаве остается всего 2—3% сернистого бария. По заводским данным, этот отбросный продукт имеет следующий состав (в %) из расчета на сухой остаток:

$BaSO_4$	6—10
$BaSiO_3$ и $BaCO_3$ (кислоторастворимый барий)	20—22
BaS	3—4
Уголь	~8
Прочие составные части (Al_2O_3, Fe_2O_3 и др.)	10—12
Кремнекислота свободная	8—10

Из этого анализа видно, что в отходах производства сернистого бария содержится значительное количество растворимых в кислотах солей бария ($BaSiO_3$, $BaCO_3$ и BaS), вследствие чего этот отбросный продукт может быть использован для получения хлористого и азотнокислого бария.

На 1 *т* сернистого бария расходуется 2,26 *т* барита, содержащего 92% $BaSO_4$, и 0,26 *т* коксовой мелочи.

Сернистый барий является сильной щелочью. Попадая в виде раствора на кожные покровы, он производит сильные ожоги. Такое же действие оказывает пыль плава, попадая на потное тело. Кроме того, сернистый барий вызывает выпадение волос и болезненное разрушение ногтей. Поэтому при производстве сернистого бария следует принимать ряд мер для предупреждения ожогов. Все рабочие, занятые производством сернистого бария, должны быть снабжены костюмами и головными уборами из плотной ткани, предупреждающей попадание сернистого бария или плава на тело и волосы. Рукава костюма должны быть плотно завязаны вокруг рук; шея также должна быть защищена; глаза следует предохранять очками, плотно прилегающими к лицу, ноги — резиновыми сапогами, а руки — резиновыми рукавицами.

Производство сернокислого цинка $ZnSO_4$

Сырьем для производства сернокислого цинка (цинкового купороса) служат серная кислота и различные цинксодержащие материалы.

Из различных сортов серной кислоты для производства сернокислого цинка применяют только башенную кислоту и купоросное масло.

Башенная серная кислота представляет собой жидкость с уд. весом 1,675 (58° Bé), содержащую 75% H_2SO_4. Купоросное масло имеет уд. вес 1,832—1,840 (65,5—66° Bé) и содержит 92,5—96% H_2SO_4. Температура замерзания серной кислоты зависит от ее концентрации. Кривая температуры замерзания серной кислоты имеет несколько максимумов и минимумов [53]. В частности, гидрат состава $H_2SO_4 + H_2O$, содержащий 84,5% H_2SO_4, замерзает при температуре + 8°, поэтому не рекомендуется сливать в одно хранилище кислоту различной концентрации, так как при этом может образоваться смесь, замерзающая при температурах выше 0°.

Для производства сернокислого цинка не применяют камерной кислоты и олеума, так как первая разъедает железо, вследствие чего ее транспортировка сильно осложняется, олеум же слишком дорог.

В качестве цинксодержащего сырья для производства цинкового купороса применяют обожженные цинковые концентраты, пуссьеру, отходы переработки цветных ломов, вельц-окись и отходы производства цинковых белил, выгребаемые из окислительных колодцев (так называемые поддувальные отходы).

Пуссьера получается при дистилляции цинка. Это первые погоны, которые, попадая в холодный конденсатор, не конденсируются в жидкость, а превращаются сразу в твердый порошкообразный

продукт. Воздух, находящийся в реторте и в конденсаторе, окисляет часть пуссьеры в окись. При выгрузке ее засыпают мелким углем, вследствие чего она всегда содержит уголь. Так как в шихту, загружаемую в реторту, всегда добавляют для уменьшения выхода пуссьеры поваренную соль, то в пуссьере содержится до 4% хлористых солей. Наконец, в пуссьеру переходит почти все количество кадмия, находящегося в шихте, потому что упругость паров кадмия значительно выше упругости паров цинка, и кадмий при дистилляции цинка испаряется в первую очередь.

В пуссьере различных заводов содержание составных частей (в %) колеблется в следующих пределах [54]:

Zn	60,75—76,2	Fe	0,14—1,73
Pb	0,50— 1,29	Cl	0,48—2,20

В отходах от переработки цветных ломов содержание отдельных составных частей (в %) колеблется в широких пределах:

Zn	43,79—64,50
Cu	Следы—2,17
Pb	0,46—15,50
Fe	0,67—3,94
Mn	0,003—0,030
Sn	3—16
Cl	0,2—0,98

Вельц-окись различных заводов имеет более постоянный состав (в %):

	I	II		I	II
Zn . . .	51—65	48—69	Cd	0,25—0,3	0,25—0,3
Pb . . .	6—13	8—18	Cu	Следы	Следы
Fe . . .	3—6,7	0,23—6,6	Ag	»	»
Mn . . .	Следы—0,2	Следы —0,09	Au	»	»

Поддувальные отходы производства цинковых белил состоят почти исключительно из окиси цинка, содержащей небольшие количества силиката цинка и металлического цинка. Они являются лучшим сырьем для производства цинкового купороса, так как содержат до 80% цинка в форме, легко реагирующей с серной кислотой. Поддувальные отходы выгоднее перерабатывать в печах Ветерилля на цинковые белила.

Наконец, в качестве сырья для производства цинкового купороса могут быть использованы различные случайные виды цинксодержащего сырья, как, например, цинковая зола, образующаяся при оцинковке изделий и являющаяся отходом производства, и др.

Присутствие в цинковом сырье свинца, олова, кадмия и меди сильно осложняет производство, так как первые три металла при получении цинкового купороса должны быть сохранены в виде обогащенных кеков, которые затем на заводах цветной металлургии перерабатывают для извлечения из них металлов. Медь же

осложняет производство, так как, присутствуя в цинковом купоросе в виде медного купороса, она вызывает, как будет показано ниже, сильную коррозию стальных трубопроводов и арматуры.

Растворение цинксодержащего сырья в серной кислоте производят в деревянных или стальных облицованных кислотоупорными плитками чанах емкостью по 10—12 *м*^{3}, снабженных мешалками.

Процесс изготовления цинкового купороса начинается с разбавления серной кислоты. Для этого в чан *6* (рис. 70, *б*) наливают воду и подают насосом или спускают из напорного бака *8* такое количество кислоты, чтобы содержание H_2SO_4 в воде было в пределах 100—125 *г/л*.

Тепло, выделяющееся при разбавлении кислоты водой, повышает температуру разбавленной кислоты до 60—70°. При концентрации H_2SO_4 выше 125 *г/л* олово остается в осадке в виде метаоловянной кислоты, забивающей фильтровальную ткань, вследствие чего фильтрация суспензии сильно осложняется. При применении цинкового сырья, не содержащего олова, кислоту следует разбавлять до содержания H_2SO_4 180 *г/л*. В этом случае температура разбавленной кислоты повышается за счет теплоты разбавления почти до кипения.

Следует помнить, что во избежание несчастных случаев нужно при разбавлении кислоты вливать кислоту в воду, а не наоборот, так как при добавлении воды к кислоте вода, удельный вес которой меньше, чем кислоты, медленно смешивается с кислотой. На границе смешивания температура разбавленной кислоты повышается до кипения и жидкость может выплеснуться из чана.

В разбавленную кислоту засыпают при размешивании небольшими количествами цинковое сырье, подаваемое элеватором *1* и шнеком *2* в бункер *3*, из которого его ссыпают в чан *6* через рукав *4*.

Так как реакция протекает в гетерогенной среде, то ее скорость зависит от поверхности твердой фазы. Поэтому чем мельче цинковое сырье, тем быстрее и полнее протекает реакция. Реакция часто сопровождается сильным пенообразованием, так как наряду с окисью цинка в сырье может содержаться и металлический цинк, а в результате реакции между металлическим цинком и серной кислотой выделяется водород. Выделение водорода создает опасность взрыва, поэтому реакционные чаны должны быть снабжены трубами с сильной тягой и в цехе должно быть запрещено курение, а тем более применение голого огня.

Реакцию взаимодействия окиси цинка и металлического цинка с серной кислотой можно изобразить уравнениями:



$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O + 20{,}8 \text{ ккал}$$



$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2 + 37{,}2 \text{ ккал}$$

Вследствие экзотермичности реакций процесс легко протекает без дополнительного нагревания кислоты; за счет выделяющегося тепла кислота нагревается почти до кипения.

При подаче в чан цинкового сырья в количествах, необходимых только для превращения серной кислоты в цинковый купорос, реакция под конец замедляется. Для ускорения реакции в чан загружают избыток цинкового сырья. Образующиеся при этом основные соли разрушаются серной кислотой перед подачей цинкового купороса на производство литопона (см. ниже).

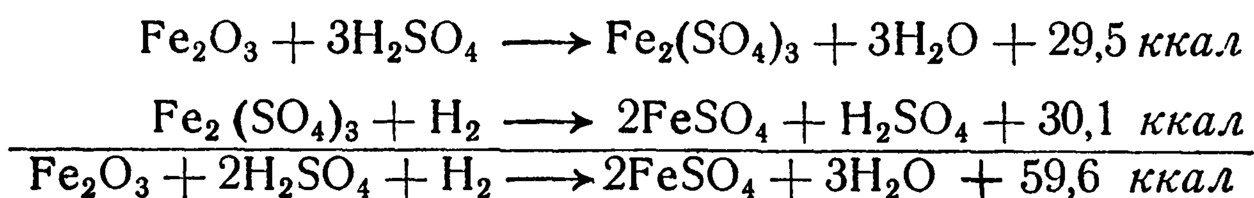
Конец реакции определяют титрованием раствора. Реакцию считают законченной, когда содержание свободной кислоты падает до 1—2 *г/л*.

Закись железа, содержащаяся в цинковом сырье, в результате реакции с серной кислотой образует сернокислую закись железа:



$$FeO + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2O + 29{,}1 \text{ ккал}$$

Окись железа образует с серной кислотой сернокислую окись железа, которая выделяющимся водородом восстанавливается в сернокислую закись железа:



$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 29{,}5 \text{ ккал}$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2 \longrightarrow 2FeSO_4 + H_2SO_4 + 30{,}1 \text{ ккал}$$

$$Fe_2O_3 + 2H_2SO_4 + H_2 \longrightarrow 2FeSO_4 + 3H_2O + 59{,}6 \text{ ккал}$$

Точно так же образуются сернокислые соли из окислов кадмия, никеля и меди, содержащихся в цинковом сырье:



$$CdO + H_2SO_4 \longrightarrow CdSO_4 + H_2O + 29{,}8 \text{ ккал}$$



$$NiO + H_2SO_4 \longrightarrow NiSO_4 + H_2O + 29{,}0 \text{ ккал}$$



$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O + 16{,}0 \text{ ккал}$$

Окись олова (SnO_2) с серной кислотой не реагирует. Окислы свинца образуют при взаимодействии с серной кислотой сернокислый свинец — соль, нерастворимую в воде и слабой серной кислоте. Образуясь на поверхности окислов свинца, сернокислый свинец предохраняет их от дальнейшего действия кислоты.

Таким образом, в результате реакции между цинковым сырьем и серной кислотой образуется раствор, содержащий сернокислые соли цинка, кадмия, никеля, меди и закисного железа; свинец и олово в раствор не переходят.

Если в исходном сырье содержатся соли или окислы мышьяка, то выделяющимся водородом они могут восстановиться до AsH_3. Мышьяковистый водород — вещество газообразное и очень ядовитое. Поэтому если в цинковом сырье есть соединение мышьяка, то для предупреждения отравления рабочих необходимо принимать специальные меры предосторожности. Для превращения AsH_3 в соединение, неопасное для рабочих, занятых в цехе, рекомен-

дуется добавлять в чан гипохлорат натрия, который окисляет AsH_3 в мышьяковую кислоту:



$$AsH_3 + 4NaOCl \longrightarrow H_3AsO_4 + 4NaCl$$

Глозштейн и Петров (Ленинградский литопонный завод) предложили сделать процесс получения раствора сернокислого цинка непрерывным. В качестве аппарата для растворения цинкового сырья непрерывным процессом они применили вертикальную футерованную керамикой колонну, в которую сверху непрерывно загружается цинковое сырье, а снизу противотоком подается серная кислота. Готовый раствор сернокислого цинка вытекает из верхней части колонны. Производительность такой колонны оказалась очень высокой: при диаметре 0,8 *м* и длине 4,2 *м* на ней можно получать 1,25 *т/час* цинкового купороса в пересчете на безводный. Основным недостатком этого метода является его пригодность для переработки только крупнозернистого сырья, не содержащего ни олова, ни свинца, так как в присутствии большого количества мелких частиц олова и свинца колонна быстро забивается, и процесс приостанавливается.

Раствор, полученный в результате взаимодействия цинкового сырья с серной кислотой, содержит: 350—400 *г/л* $ZnSO_4$, 1—2 *г/л* H_2SO_4, 3—6 *г/л* Fe и примеси солей других металлов.

Полученный раствор сернокислых солей подвергают двойной очистке: сначала фильтрацией из него удаляют механические примеси, а затем химической обработкой — сернокислые соли кадмия, железа, никеля и других металлов.

До фильтрации к раствору добавляют небольшое количество цинковой пыли для осаждения меди, перешедшей в раствор в виде медного купороса:



$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$$

Предварительное удаление солей меди ($CuSO_4$) из раствора необходимо, так как остающиеся в растворе соли меди энергично разрушают стальные трубопроводы и насосы, переводя железо в ионное состояние:



$$Fe + CuSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + Cu$$

или



$$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$$

Для удаления механических примесей раствор после окончания реакции спускают в чан *10*, в котором раствору дают немного отстояться, после чего слегка осветлившуюся жидкость фильтруют через фильтрпресс *11*.

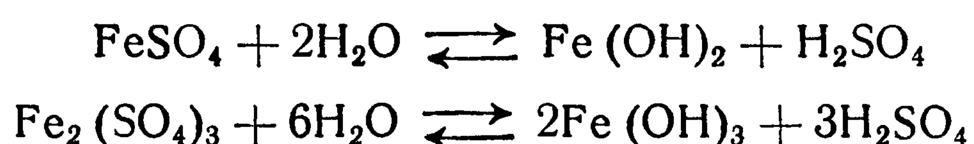
Фильтрат с фильтрпресса *11* стекает в чан *12* для очистки от солей железа, а осадок сбрасывают в чан *17* для извлечения из него остатка цинкового купороса.

Применение для фильтрации цинкового купороса более совершенных фильтрующих аппаратов, например вращающихся вакуум-фильтров, невозможно, так как поступающие на фильтрацию растворы цинкового купороса близки к насыщению и при применении вращающихся фильтров возможна кристаллизация цинкового купороса в трубках, распределительной головке фильтра и под фильтровальной тканью.

В чан *6* с остатком нерастворившегося цинкового сырья снова заливают воду, серную кислоту и засыпают дополнительно цинковое сырье. Если же цинковое сырье содержит большие количества свинца и олова, то этот остаток после промывки направляют на специальную обработку с целью извлечения из него свинца и получения кеков, обогащенных оловом. Такие кеки перерабатывают для извлечения из них металлического олова.

В чане *12* из профильтрованного раствора осаждают соли железа и марганца. Если соли железа из цинкового купороса не удалить полностью, то они переходят при последующей обработке литопона в окись железа Fe_2O_3, придающую литопону желтый оттенок.

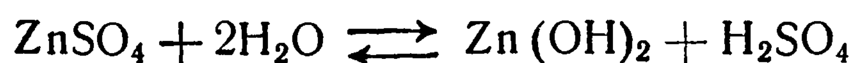
Выделение железа из раствора цинкового купороса основано на способности сернокислых солей железа легко гидролизоваться:



$$FeSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + H_2SO_4$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

В присутствии свободной серной кислоты эти обратимые реакции идут преимущественно справа налево и гидраты закиси и окиси железа не выпадают. Поэтому для выделения железа необходимо, чтобы раствор цинкового купороса был совершенно нейтральным. С этой целью растворы цинкового купороса перед выделением железа специально нейтрализуют известковым молоком или растворение цинксодержащего сырья в серной кислоте ведут до получения раствора с остаточной кислотностью, как было указано, не выше 1—2 *г/л*. В этом случае суспензия через 2—3 часа становится нейтральной, вследствие избытка в ней окиси цинка. Но даже и в нейтральном растворе цинкового купороса гидролиз сернокислого закисного железа протекает в очень незначительной степени, так как наряду с гидролизом сернокислого закисного железа протекает и гидролиз сернокислого цинка:



$$ZnSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + H_2SO_4$$

Произведение растворимости $Zn(OH)_2$ $1{,}80 \cdot 10^{-14}$, а $Fe(OH)_2$ $1{,}64 \cdot 10^{-14}$, т. е. они почти равны, и поэтому в присутствии значительных количеств $Zn(OH)_2$ гидрат закиси железа $Fe(OH)_2$ или не выпадает в осадок совсем, или выпадает не полностью. Гидрат окиси железа $Fe(OH)_3$, произведение растворимости которого значительно ниже произведения растворимости

$Zn(OH)_2$ и равно $1{,}1 \cdot 10^{-36}$, в этих условиях выпадает количественно. Поэтому для количественного выделения железа его предварительно окисляют.

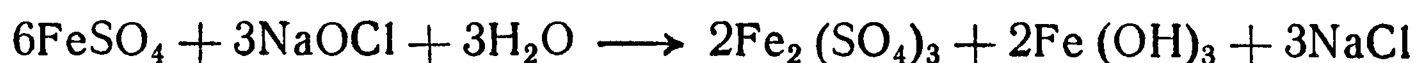
Окисление закисных солей железа в окисные можно производить воздухом, азотной кислотой, раствором марганцовокислого натрия или калия, белильной известью или гипохлоритом натрия. Наиболее доступными и дешевыми окислителями являются белильная известь и гипохлорит натрия NaOCl. Для получения раствора гипохлорита натрия в чане *13* растворяют белильную известь и полученный раствор обрабатывают содой:



$$CaOCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + NaOCl + NaCl$$

Кальций белильной извести в результате реакции с содой выпадает в осадок в виде углекислого кальция, а в растворе остаются гипохлорит натрия и поваренная соль. Отфильтрованный или отстоявшийся в баке *14* прозрачный раствор гипохлорита применяют для окисления солей железа.

Окисление железа производят в нейтральной среде. При этом протекает в первую очередь реакция:



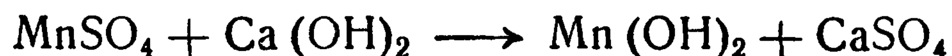
$$6FeSO_4 + 3NaOCl + 3H_2O \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

Содержащийся в белильной извести $Ca(OH)_2$ осаждает окисленное железо, не выпавшее в осадок:



$$2Fe_2(SO_4)_3 + 6Ca(OH)_2 \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 6CaSO_4$$

Наряду с железом гипохлорит окисляет и марганец, переводя его в нерастворимые соединения трех- и четырехвалентного марганца. Вследствие присутствия в гипохлорите свободной извести или едкого натра процессу окисления предшествует выпадение в осадок гидрата закиси марганца белого цвета:



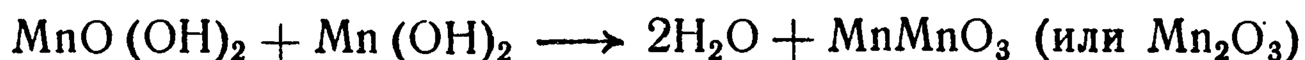
$$MnSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mn(OH)_2 + CaSO_4$$

Образовавшийся гидрат закиси марганца в присутствии окислителей сразу буреет вследствие окисления марганца до четырехвалентного и образования марганцовистой кислоты:



$$Mn(OH)_2 + NaOCl \longrightarrow MnO(OH)_2 + NaCl$$

Марганцовистая кислота, реагируя далее с гидратом закиси марганца, образует нерастворимые соли — манганиты:



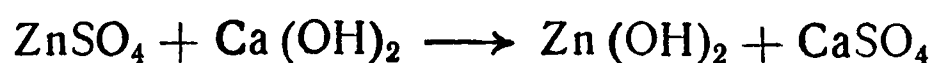
$$MnO(OH)_2 + Mn(OH)_2 \longrightarrow 2H_2O + MnMnO_3 \text{ (или } Mn_2O_3)$$

При окислении солей железа и марганца следует избегать избытка гипохлорита и поэтому его вводят небольшими количествами. В присутствии избытка гипохлорита трех- и четырехвалентный марганец окисляется до семивалентного и снова переходит в раствор:



$$Mn_2O_3 + 4NaOCl + H_2O \longrightarrow 2HMnO_4 + 4NaCl$$

Известь, присутствующая в избытке гипохлорита, осаждает в этом случае наряду с гидратом окиси железа и гидрат окиси цинка



$$ZnSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Zn(OH)_2 + CaSO_4$$

который при последующей фильтрации раствора цинкового купороса остается вместе с гидратом окиси железа на фильтре и теряется для производства.

Полноту осаждения солей железа проверяют на небольшом количестве отфильтрованного раствора цинкового купороса действием роданистого калия или аммония.

После выпадения всего железа и марганца раствор непродолжительное время кипятят для разрушения возможно небольшого избытка гипохлорита натрия и коагуляции осадка $Fe(OH)_3$. При продолжительном кипячении осадок $Fe(OH)_3$ распадается на мелкие частицы, затрудняющие последующую фильтрацию. После кипячения раствор фильтруют через фильтрпресс *15*. Фильтрат содержит 370—390 *г/л* сернокислого цинка.

Очищенный от солей железа и марганца раствор, стекающий с фильтрпресса *15*, сливают в чан *16* для дальнейшей очистки от солей кадмия, никеля и других тяжелых металлов.

Выделение этих металлов из их солей, находящихся в растворе цинкового купороса, производят, пользуясь тем, что в ряду напряжений цинк помещается за ними и, следовательно, упругость его растворения больше упругости растворения кадмия и никеля. При погружении металлического цинка в раствор цинкового купороса металлический цинк переходит в ионное состояние и вытесняет из раствора находящиеся в нем кадмий, медь и никель. Такое вытеснение протекает тем полнее, чем дальше от цинка в ряду напряжения стоят металлы. Реакция вытеснения может быть изображена уравнениями:



$$Zn + CdSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cd + 16{,}4 \text{ ккал}$$



$$Zn + NiSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Ni + 19{,}3 \text{ ккал}$$



$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu + 50{,}5 \text{ ккал}$$

Преимущество такой очистки цинкового купороса заключается в том, что она не сопровождается потерей серной кислоты, так как освобождающийся ион SO_4^{2-} связывается с цинком. В качестве металлического цинка обычно применяют цинковую пыль, так как ее удельная поверхность очень велика. Иногда ее перед применением обрабатывают небольшим количеством слабой кислоты, чтобы удалить с ее поверхности тонкий слой окиси, который ослабляет действие цинковой пыли. Осаждение кадмия и никеля производят из раствора цинкового купороса, нагретого до 80—90°.

Очистка раствора цинкового купороса от растворимых солей никеля и кадмия должна быть произведена очень тщательно.

В присутствии солей никеля и кадмия совершенно невозможно получить белый литопон, так как в процессе осаждения литопона эти металлы образуют окрашенные сульфиды:



$$BaS + CdSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + CdS \text{ (желтый)}$$



$$BaS + NiSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + NiS \text{ (черный)}$$

Кроме того, никель образует с ZnS комплексные соли ярко-желтого цвета.

Выпавшие металлы отделяют на фильтрпрессе *18*. Фильтрацию следует производить возможно быстрее, чтобы не охладить раствора, так как при охлаждении раствора никель переходит обратно в раствор. После отделения кадмия и никеля в баке *19* производят вторичную (контрольную) очистку раствора от последних следов солей железа и марганца. Для отделения выпавших железа и марганца раствор цинкового купороса фильтруют через фильтрпресс *20*. Отфильтрованный раствор хранят в баке *21*, откуда его, по мере надобности, накачивают в напорный чан *22*. Очищенный раствор цинкового купороса представляет собой совершенно прозрачную бесцветную жидкость, содержащую 120—140 *г/л* Zn или 300—350 *г/л* $ZnSO_4$ и до 10 *г/л* хлора.

На стр. 213 было указано, что для ускорения реакции между цинковым сырьем и серной кислотой в серную кислоту вводят избыток цинкового сырья, в результате чего наряду с нейтральным сернокислым цинком образуется всегда некоторое количество основных сернокислых солей цинка, часть которых выпадает в осадок и пропадает для производства, а часть остается в растворе и вызывает образование в литопоне окиси цинка. Для уменьшения количества окиси цинка в литопоне следует разрушить основные соли, содержащиеся в цинковом купоросе. С этой целью к очищенному раствору цинкового купороса добавляют серную кислоту в количестве, необходимом для разрушения основных солей.

К готовому раствору цинкового купороса добавляют растворимую соль кобальта (обычно сернокислый кобальт) в количестве 150—180 *г* металлического кобальта на 1 *т* металлического цинка. Эта добавка необходима для получения светостойкого литопона.

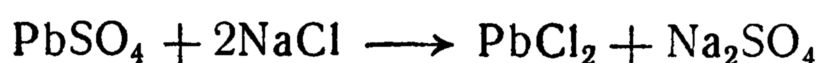
Кеки, остающиеся на фильтрпрессе *18* после очистки раствора цинкового купороса от солей кадмия, никеля и других тяжелых металлов, а также на фильтрпрессе *20*, после контрольной очистки от солей железа составляют отход производства, так как количество их невелико и поэтому переработка их нерентабельна.

Кеки, остающиеся на фильтрпрессе *15*, после очистки раствора цинкового купороса от солей железа («красные кеки») спускают в чан *17а* для отмывки горячей водой остатков сернокислого цинка. Суспензию из чана *17а* качают на фильтрпресс *23а*. Слабый раствор цинкового купороса, стекающий с фильтрпресса, перекачивают в бак *9* и используют вместо воды для разбавления серной

кислоты в чане травления *6*. Промытый кек с фильтрпресса идет в отброс.

Кеки с фильтрпресса *11* («черные кеки») спускают для отмывки остатков окиси цинка, основных сернокислых солей цинка и цинкового купороса в чан *17*, в котором кеки промывают слабой серной кислотой. Суспензию из чана *17* фильтруют через фильтрпресс *23*. Слабый раствор цинкового купороса, стекающий из фильтрпресса, перекачивают в бак *9*, из которого его расходуют для разбавления серной кислоты в чане *6*. Промытые кеки с фильтрпресса *23* либо идут в отброс, если они не содержат свинца и олова, либо их подвергают дальнейшей переработке для извлечения свинца и олова.

Переработка черных кеков для извлечения из них свинца и олова начинается с извлечения из них свинца. Для превращения сернокислого свинца в водорастворимую соль кеки обрабатывают в чане (на схеме не показано) избытком насыщенного раствора поваренной соли. В результате происходящей при этом реакции



$$PbSO_4 + 2NaCl \longrightarrow PbCl_2 + Na_2SO_4$$

образуются хлористый свинец и сернокислый натрий. Так как растворимость хлористого свинца в присутствии сернокислых солей уменьшается, то кеки перед обработкой их поваренной солью должны быть тщательно отмыты от растворимых сернокислых солей. С избытком поваренной соли хлористый свинец образует двойную соль, легко растворимую в воде:



$$PbCl_2 + 2NaCl \longrightarrow PbCl_2 \cdot 2NaCl$$

Полученный раствор двойной соли свинца отделяют фильтрованием от оловянных кеков и затем, обрабатывая раствор содой, осаждают свинец в виде углекислого свинца:



$$PbCl_2 \cdot 2NaCl + Na_2CO_3 \longrightarrow PbCO_3 + 4NaCl$$

Раствор поваренной соли снова применяют для выщелачивания свинца из кеков. Предварительно действием хлористого бария его очищают от небольших количеств растворимых сульфатов:



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

Такая очистка необходима, так как в присутствии растворимых сульфатов растворимость хлористого свинца, как было указано выше, сильно уменьшается.

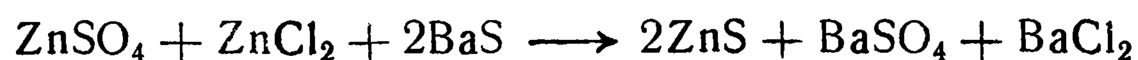
Промытые и высушенные оловянные кеки направляют на заводы цветной металлургии для извлечения металлического олова.

На изготовление 1 *т* цинкового купороса расходуется: цинка (в пересчете на металл) 416 *кг*, серной кислоты (100%-ной) 720 *кг*.

Производство цинкового купороса по методу хлорирующего обжига

Это производство принципиально отличается от описанного выше. Применение метода хлорирующего обжига выгодно при отсутствии достаточных количеств доброкачественного цинкового сырья и наличии серных колчеданов (пиритов), содержащих цинк. После обжига этих колчеданов для получения серной кислоты остаются огарки, которые не могут быть использованы для выплавки стали без предварительного извлечения из них цинка. Хлорирующим обжигом из колчеданных огарков удается извлечь до 85% содержащегося в них цинка и получить огарки, пригодные для дальнейшей переработки доменным процессом.

При получении цинкового купороса по методу хлорирующего обжига наряду с сернокислым цинком образуется хлористый цинк и сульфат натрия. Бо́льшую часть сульфата натрия из раствора цинкового купороса удаляют вымораживанием. При взаимодействии раствора сернокислого и хлористого цинка с раствором сернистого бария получается, как было указано на стр. 200, литопон с повышенным содержанием сернистого цинка:



$$ZnSO_4 + ZnCl_2 + 2BaS \longrightarrow 2ZnS + BaSO_4 + BaCl_2$$

Для получения литопона с нормальным содержанием сернистого цинка к полученному продукту перед последней стадией его обработки — помолом — добавляют рассчитанное количество тонкомолотого отбеленного минерала барита, состоящего почти исключительно из сернокислого бария. Таким образом, при получении цинкового купороса по методу хлорирующего обжига производительность аппаратуры для обработки литопона сильно повышается, так как через всю аппаратуру пропускается литопон с повышенным содержанием сернистого цинка, и только перед последней операцией его разбавляют отбеленным баритом.

Раствор хлористого бария, остающийся после отделения литопона, и сульфат натрия, вымороженный из раствора сернокислого цинка, служат сырьем для производства другого белого пигмента — бланфикса:



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

При работе по методу хлорирующего обжига часть хлористого бария, образующегося вместе с литопоном, остается в нем до обжига. При обжиге литопона в присутствии хлористого бария получается, как будет показано ниже, литопон с пониженной маслоемкостью.

И, наконец, работа по методу хлорирующего обжига дает возможность получать литопоны с любым повышенным содержанием сернистого цинка без дополнительных операций.

В качестве сырья для получения сернокислого цинка методом хлорирующего обжига можно применять колчеданные огарки,

необожженный колчедан и поваренную соль. Шихту составляют с таким расчетом, чтобы в ней содержалось 4,5—5% Zn и 4—4,5% S. При таком содержании цинка и серы из огарков удается извлечь до 85% цинка. После извлечения сернокислого цинка в огарках остается ~1% Zn. При содержании в шихте цинка больше 4,5—5% в нее приходится вводить и бо́льшее количество соли, вследствие чего шихта при обжиге комкуется, хлорирование ухудшается и извлечение цинка падает.

Колчеданные огарки, поступающие на литопонные заводы с сернокислотных заводов, содержат 9,35—9,50% Zn и 5—6% S. Для снижения содержания цинка до 4,5—5% поступающие на завод огарки смешивают в отношении 1 : 1 с огарками, из которых цинк уже извлечен, но при этом падает и содержание S до 2,5—3%; для повышения содержания серы к этой смеси добавляют небольшое количество необожженного колчедана, содержащего 6—7% Zn, 44% S и 1,7% Cu. Медь действует на процесс хлорирования каталитически.

Шихта составляется по следующему рецепту (в %):

Колчеданные огарки	40,1	Необожженный колчедан	3,4
Использованные »	40,1	Поваренная соль	16,4

Схема производства цинкового купороса хлорирующим обжигом приведена на рис. 72.

Для производства раствора цинкового купороса все четыре вида сырья *1, 2, 3, 4* на вагонетках *5* доставляют на весы *6*, на которых отвешивают нужные количества. Отвешенные компоненты не перемешивают, так как во время транспортировки до печи они перемешиваются достаточно хорошо. Компоненты подвозят в вагонетках к элеватору *7* и ссыпают в его загрузочную воронку. Элеватор поднимает смесь компонентов наверх и высыпает ее на двойное вибрационное сито *8*. Верхнее сито имеет ячейки размером 5 *мм*, нижнее — 1 *мм*. Самая мелкая часть шихты, которая проходит через оба сита, попадает через воронку и железный рукав в шнек *13*, а из него — на желобчатый ленточный транспортер *14*. Та часть шихты, которая задерживается на нижнем сите (1 *мм*), попадает во вторую воронку и оттуда через рукав ссыпается на вальцовую дробилку *12*. Из вальцовой дробилки измельченная шихта попадает в шнек *13*, в котором присоединяется к мелкой фракции шихты. Самая крупная фракция шихты, задерживаемая верхним ситом (5 *мм*), попадает на вращающийся электромагнитный сепаратор *9*, который удаляет из шихты и отбрасывает в сторону случайно попавшие в шихту металлические предметы, после чего шихта по рукаву ссыпается в щековую дробилку *10*, а из нее на вальцовую дробилку *11*. Из вальцовой дробилки измельченная шихта возвращается в загрузочную воронку элеватора *7*. Транспортером *14* измельченная шихта подается в воронку элеватора *15*, который за-

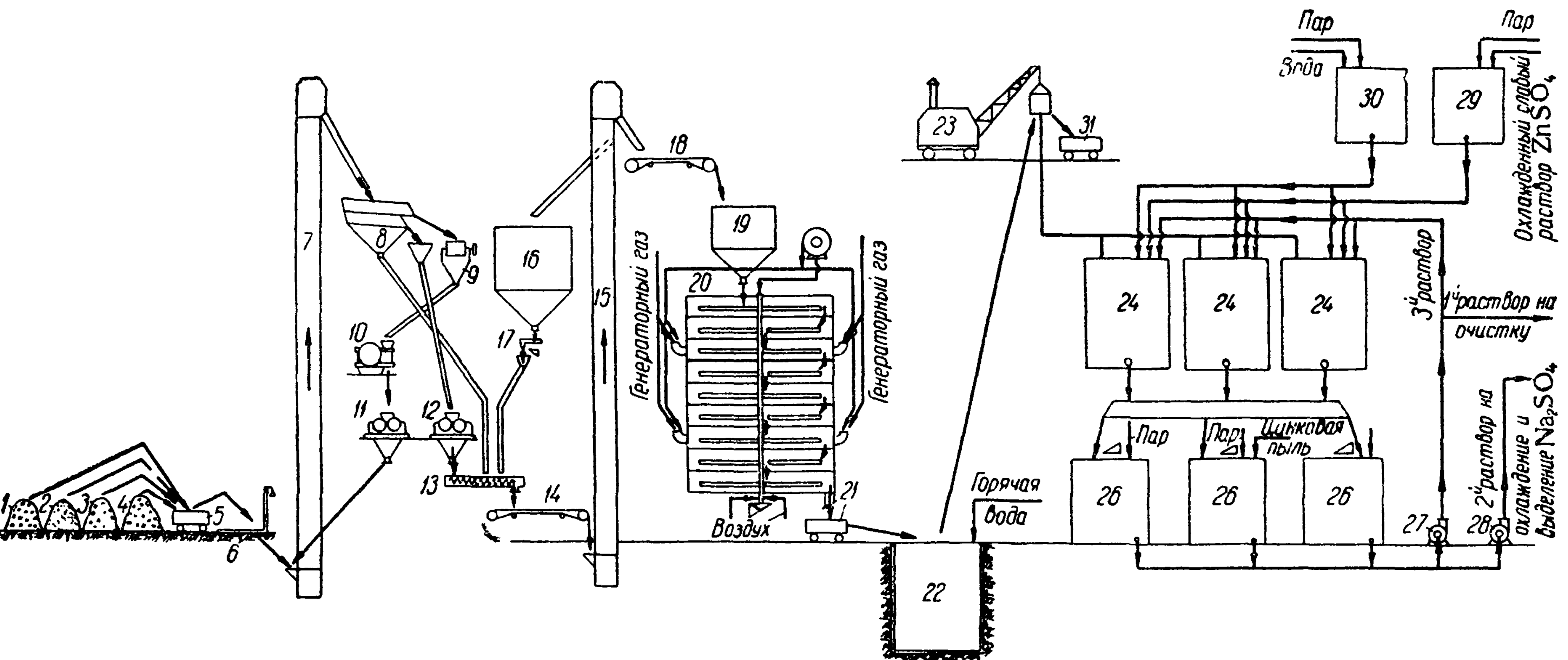


Рис. 72. Схема получения цинкового купороса хлорирующим обжигом:

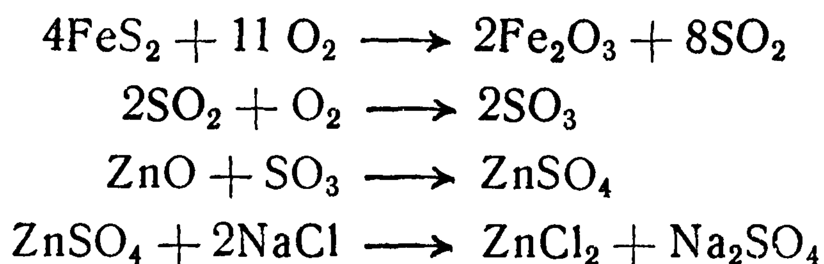
1, 2, 3, 4 — четыре вида сырья; *5, 21* — вагонетки; *6* — весы; *7, 15* — элеваторы; *8* — вибрационное сито; *9* — электромагнитный сепаратор; *10* — шековая дробилка; *11, 12* — вальцовые дробилки; *13* — шнек; *14, 18* — ленточный транспортер; *16* — резервный бункер; *17* — тарельчатый питатель; *19* — бункер; *20* — печь; *22* — бетонированная яма; *23* — кран; *24* — выщелачиватели; *25* — желоб; *26* — баки; *27, 28* — насосы; *29* — бак для вымороженного раствора цинкового купороса; *30* — бак для теплой воды.

гружает шихту через желобчатый ленточный транспортер *18* в бункер *19*. При заполнении рабочего бункера *19* шихту из элеватора *15* направляют в резервный бункер *16*, из которого по мере надобности шихту через тарельчатый питатель *17*, шнек *13*, транспортер *14* и элеватор *15* направляют в рабочий бункер *19*.

Обжиг шихты производится в девятиподовой печи *20*, совершенно аналогичной печам для обжига колчедана в производстве серной кислоты. Центральный вал печи и укрепленные на нем по четыре водила в каждом этаже сделаны полыми. Через полости вала и водил продувается для их охлаждения воздух. Выходящий из вала нагретый воздух вентилятором вдувается в газовые горелки, которые служат для поддержания в печи температуры около 550°.

На водилах укреплены гребки таким образом, что шихта, попадающая на верхний под печи, гребками продвигается к периферии, где и ссыпается на следующий под. На втором поде шихта передвигается гребками от периферии к центру и просыпается через специальные отверстия на третий под, по которому шихта движется опять от центра к периферии, и т. д. С последнего пода обожженная шихта ссыпается в вагонетку *21*.

Реакции, происходящие при обжиге шихты, недостаточно исследованы. Важнейшие из них можно представить себе следующим образом:



$$4FeS_2 + 11\,O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$
$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$
$$ZnO + SO_3 \longrightarrow ZnSO_4$$
$$ZnSO_4 + 2NaCl \longrightarrow ZnCl_2 + Na_2SO_4$$

Параллельно с этими важнейшими реакциями протекает и ряд побочных.

Выходящий из печи плав содержит (в %):

Zn (общ.)	4,8—5,1	Cl	13,4—15,2 (в пересчете на NaCl)
Zn (водораств.)	4,2—4,7	Fe (водораств.) . . .	0,01—0,03

Плав, содержащий сернокислый цинк, хлористый цинк и сульфат натрия, вагонеткой *21* подвозят к бетонированной яме *22* и ссыпают в нее. В этой яме плав увлажняют, распыляя на него воду в количестве 10—12% от веса плава. Через 24 часа плав краном *23* перегружают из ямы в один из трех выщелачивателей *24*. Для выщелачивания водорастворимых солей цинка применяют выщелачиватели с ложным дном, покрытым фильтровальной тканью.

Полный оборот выщелачивателя продолжается три дня. В первый день выщелачиватель загружают плавом и производят первое выщелачивание, во второй день производится второе выщелачивание и в третий день — промывка нерастворимого осадка и его выгрузка. Загрузку выщелачивателей производят с интервалом

в один день, в результате чего ежедневно один выщелачиватель загружается и подвергается первому выщелачиванию, другой подвергается второму выщелачиванию и в третьем производится промывка нерастворимого осадка и его выгрузка.

Для первого выщелачивания применяют раствор цинковых солей, полученный в соседнем аппарате в результате второго выщелачивания. Этот раствор предварительно подвергают сильному охлаждению для выделения из него части сульфата натрия. После выделения сульфата натрия раствор содержит 40—65 *г/л* Zn, 200—300 *г/л* Na_2SO_4 и 130—180 *г/л* Cl (в пересчете на NaCl). Из отделения, в котором производят охлаждение раствора и выделение из него Na_2SO_4, раствор подают в бак *29*, откуда его по мере надобности применяют для первого выщелачивания свежего плава. Вследствие все еще высокого содержания Na_2SO_4 и низкого содержания солей цинка этот раствор из свежего плава растворяет преимущественно цинковые соли и в значительно меньшей степени Na_2SO_4. После первого выщелачивания свежего плава раствор содержит 100—130 *г/л* Zn, 330—400 *г/л* Na_2SO_4 и 270—380 *г/л* Cl (в пересчете на NaCl). Этот раствор применяют в качестве рабочего. Его очистку производят обычным, описанным выше способом, т. е. сначала выделяют железо и марганец, затем тяжелые металлы и, наконец, вторично выделяют остатки железа и марганца.

Для второго выщелачивания применяют слабые растворы, получаемые в результате третьего выщелачивания. При втором выщелачивании растворяется преимущественно Na_2SO_4 и меньшее количество цинковых солей, так как основная масса цинковых солей растворяется уже при первом выщелачивании. Для третьего выщелачивания применяют чистую воду, которую в баке *30* предварительно нагревают до 35°, т. е. до температуры максимальной растворимости Na_2SO_4.

Растворы из выщелачивателей *24* сливают через желоб *25* в один из баков *26*, из которых насосом *27* первый раствор, как рабочий, подают на очистку. Второй раствор насосом *28* перекачивают в отделение для охлаждения, откуда после выделения Na_2SO_4 его переводят в бак *29*, третий раствор подают насосом *27* в выщелачиватели для второго выщелачивания.

Раствор, получаемый в результате второго выщелачивания, применяют, как было указано выше, для первого выщелачивания свежего плава. Этот раствор перед применением его для первого выщелачивания свежего плава подвергают очистке с целью удаления из него солей меди (медного купороса) и значительной части сульфата натрия. Соли меди необходимо удалять для предупреждения коррозии стальных трубопроводов и арматуры. Выделение меди производят введением цинковой пыли в раствор, нагретый до кипения. Если выпадение меди происходит медленно, к раствору добавляют небольшое количество медного купороса. Выпавшую медь отделяют, пропуская раствор через фильтрпресс.

Выделение сульфата из раствора основано на сильном падении растворимости сульфата с понижением температуры. Охлаждение раствора производят в холодильнике *1* (рис. 73), снабженном мешалкой и рубашкой. Центробежным насосом *14* охлажденный рассол с холодильной аммиачной установки прокачивают через рубашку холодильника. Нагревшийся рассол возвращается на холодильную установку. В холодильнике раствор цинковых солей охлаждается с 35—40° до 5—7°. В результате охлаждения и перемешивания раствора бóльшая часть сульфата натрия выпадает в виде мелких кристаллов. Раствор с выпавшими кристаллами спускают на нутч-фильтр *2*. Вакуум под ложным дном нутч-фильтра создается насосом через цистерну *13*. Фильтрат стекает в цистерну *13* и из нее сжатым воздухом его передавливают в отделение приготовления цинкового купороса для первого выщелачивания свежего плава. Сульфат, оставшийся на нутч-фильтре, может быть использован различно. Чаще всего его используют, как было указано выше, для производства бланфикса. В этом случае сульфат растворяют на нутч-фильтре горячей водой. Раствор сульфата, стекающий в цистерну *13*, сжатым воздухом передавливают в цех бланфикса.

Иногда сульфат выпускают в продажу в виде мелких кристаллов. В этом случае кристаллы на нутч-фильтре промывают под вакуумом слабым раствором соляной кислоты. При такой промывке кристаллы отбеливаются вследствие растворения небольших следов солей железа, содержащихся в сульфате. Для удаления остатков соляной кислоты кристаллы промывают небольшим количеством воды. Промытые кристаллы тележкой *3* подвозят к корзиночной центрифуге периодического действия *15*, в которой за 15—20 мин. из кристаллов удаляют остатки воды. Из центрифуги кристаллы выгружают в загрузочную воронку элеватора *16*, который подает кристаллы в бункер *17*. Из бункера мелкий сульфат по мере надобности пакуют в тару, установленную на весы *18*.

В тех случаях, когда сульфат нужно выпустить в продажу в виде крупных кристаллов глауберовой соли, т. е. десятиводного сульфата ($Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$), его из нутч-фильтра *2* выгружают в бак с мешалкой *4*. В бак заливают из чана *7* воду, нагретую до 40°. Для очистки образовавшегося раствора сульфата натрия от железа в раствор вводят небольшое количество извести. Железо выпадает в виде гидрата закиси и окиси, а вся грязь всплывает на поверхность раствора в виде пены. Центробежным насосом *5* раствор прогоняют через фильтрпресс *6*. Чистый фильтрат стекает в сборник *8*, а прорывающийся между рамками грязный раствор сульфата (небольшое количество) стекает обратно в бак *4*. Из сборника *8* чистый раствор сульфата натрия центробежным насосом *9* подают в кристаллизаторы *10*, представляющие собой железные плоские ящики. Для получения крупных кристаллов поперек ящиков кладут брусья, к которым подвязаны шнуры. Глауберова

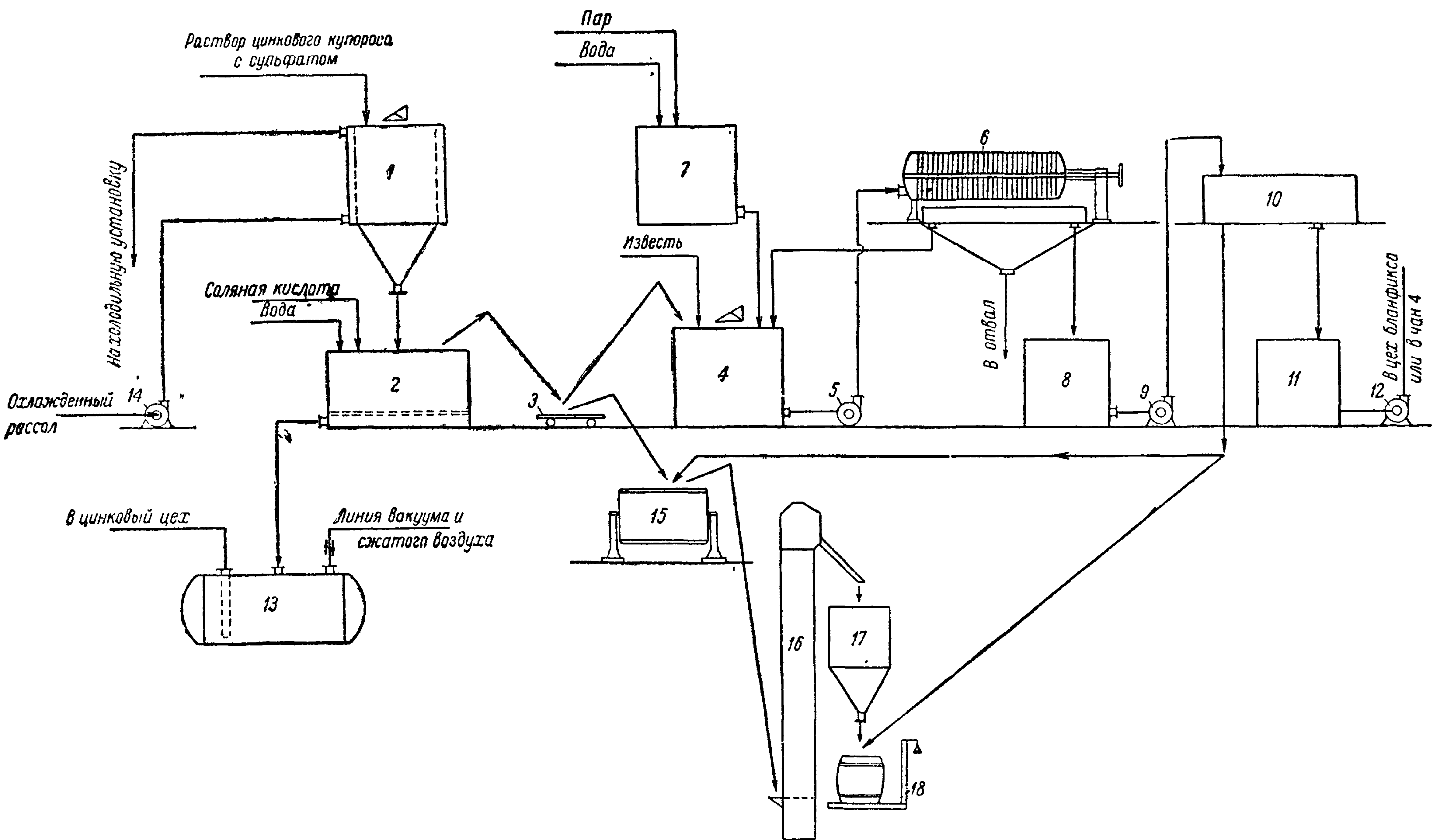


Рис. 73. Схема выделения сульфата натрия из раствора цинковых солей:

1 — холодильник; *2* — нутч-фильтр; *3* — тележка; *4* — бак для растворения сульфата; *5*, *9*, *12* — центробежные насосы; *6* — фильтр-пресс; *7* — чан для теплой воды; *8* — сборник чистого раствора сульфата; *10* — кристаллизатор; *11* — чан для маточного раствора; *13* — цистерна на линии сжатого воздуха и вакуума; *14* — центробежный насос для подачи рассола; *15* — центрифуга; *16* — элеватор; *17* — бункер; *18* — весы.

соль кристаллизуется на шнурах в виде крупных кристаллов. Скорость кристаллизации зависит от температуры помещения и концентрации раствора сульфата. По окончании кристаллизации маточный раствор спускают в чан *11*, из которого центробежным насосом *12* его направляют обратно в бак *4* или в цех бланфикса.

Кристаллы снимают со шнуров и выбрасывают на наклонный пол, по которому избыток маточного раствора стекает обратно в кристаллизатор. Подсохшие кристаллы либо пакуют, либо, в случае необходимости получить сухие кристаллы, загружают в центрифугу *15*, в которой отделяют последние количества маточного раствора, после чего сухие кристаллы выгружают в загрузочную воронку элеватора *16*. Элеватор подает кристаллы в бункер *17*, из которого их насыпают в мешки.

Производство цинкового купороса по методу, принятому в СССР, связано с опасностью ожогов вследствие применения в качестве исходного сырья крепкой серной кислоты. Для предупреждения ожогов следует принимать такие же меры предосторожности, как и при производстве сернистого бария, но костюмы и рукавицы должны быть не из плотной ткани, а из армейского сукна, так как оно лучше противостоит действию кислоты. Кроме того, следует помнить· что при разбавлении кислоты нужно во избежание ожогов вливать кислоту в воду, а не наоборот (см. стр. 212).

Производство цинкового купороса связано с возможностью выделения мышьяковистого водорода (AsH_3), вещества газообразного и очень ядовитого. Мышьяковистый водород образуется в тех случаях, когда исходное цинковое сырье содержит мышьяк. Для предупреждения возможного отравления рабочих, кроме принятия мер, указанных выше, следует обеспечить сильную тягу из травильных чанов, для того чтобы мышьяковистый водород не попал в рабочее помещение.

Сильная тяга из травильных чанов необходима также в тех случаях, когда цинковое сырье содержит металлический цинк, в результате чего в травильных чанах выделяется водород. Водород, смешиваясь с воздухом в определенных соотношениях, может быть причиной сильных взрывов. Для предупреждения возможности взрывов в цехе, независимо от наличия вентиляции, должно быть запрещено курение и применение голого огня.

В производстве литопона следует тщательно следить за кислотностью раствора цинкового купороса, которая не должна превышать 1 *г/л* H_2SO_4. При более высокой кислотности во время реакции осаждения литопона может выделиться сероводород (H_2S) — газ с чрезвычайно неприятным запахом и очень ядовитый. Вдыхание сероводорода вызывает тяжелые отравления, а при больших его концентрациях может даже вызвать смерть вследствие паралича сердца.

Производство литопона

Для производства литопона применяют раствор цинкового купороса, содержащий 300—350 *г/л* $ZnSO_4$, и раствор сернистого бария, содержащий 140—150 *г/л* BaS.

При взаимодействии растворов цинкового купороса и сернистого бария выпадает белый осадок — литопон, состоящий из эквимолекулярной смеси сернистого цинка и сернокислого бария:



$$ZnSO_4 + BaS \longrightarrow \underbrace{BaSO_4 + ZnS}_{\text{Литопон}} + 24 \text{ ккал}$$

Так как раствор сернистого бария содержит, как было указано выше, кроме сернистого бария, продукты его гидролиза, то наряду с этой основной реакцией протекает и ряд побочных реакций, приводящих к образованию окиси цинка (стр. 198).

Для получения литопона применяют деревянные чаны *48* емкостью 20—25 $м^3$, снабженные мешалками (рис. 70, *в*). Сернистый барий и цинковый купорос сливаются в чан для получения литопона обычно самотеком.

Шульц [47], исследуя зависимость свойств литопона от условий его осаждения, нашел, что для получения светостойкого литопона осаждение нужно вести до небольшого избытка сернистого бария.

Богоявленский и Нерославская, исследуя в НИИЛК зависимость свойств литопона от pH среды в момент осаждения, нашли, что свойства литопона зависят от конечной величины pH получаемой суспензии. Они нашли, что при pH = 5 и ниже, т. е. при избытке цинкового купороса, получаются стабильные, плохо оседающие и фильтрующиеся суспензии. Литопон таких суспензий при последующем прокаливании спекается и затем плохо размалывается. При pH = 7 и выше получаются коагулированные, хорошо отстаивающиеся и фильтрующиеся суспензии; отфильтрованный осадок не спекается и после прокаливания легко гасится, переходя в тонкую суспензию. При pH = 7—9 количество окиси цинка во время прокаливания увеличивается всего на десятые доли процента, а при более низких pH это увеличение может дойти до 1% и выше. При pH = 5—7 получается продукт с промежуточными свойствами. Цвет литопона, осажденного при pH = 7—9, чисто-белый; при более низких pH цвет приобретает явно выраженный желтоватый оттенок.

По данным заводской практики, качество литопона зависит не только от конечной величины pH литопонной суспензии, но и от величины pH суспензии во время сливания растворов сернистого бария и цинкового купороса; по этим данным, pH должно быть все время в пределах 7,5—8,3.

Правильность осаждения литопона проверяют раствором сернокислого кобальта. Для проверки несколько капель сернокислого кобальта из капельницы спускают на хорошо освещенную поверх-

ность суспензии в чане. При избытке в суспензии сернокислого цинка на месте падения капель сернокислого кобальта появляется розовое пятно, а при большом избытке сернокислого бария — черное; при правильном осаждении, т. е. при незначительном избытке сернокислого бария, пятно окрашено в зеленовато-голубой цвет. Повторную проверку производят раствором фенолфталеина: 2—3 капли фенолфталеина, спущенные из капельницы на поверхность суспензии· должны при правильном осаждении литопона окраситься в розовый цвет. Для третьей проверки небольшое количество суспензии отфильтровывают и к фильтрату добавляют несколько капель уксуснокислого свинца $Pb(CH_3COO)_2$. При правильном осаждении фильтрат окрашивается в светло-коричневый цвет, при большем избытке сернистого бария выпадает черный осадок сернистого свинца, а при избытке сернокислого цинка выпадает белый осадок сернокислого свинца.

Чан для осаждения литопона *48* (рис. 70) снабжен двумя спускными трубами: одна из них присоединена к чану у самого дна и служит для полного освобождения чана в случае ремонта, вторая, рабочая, присоединена выше первой на расстоянии $^1/_3$ высоты чана. При пользовании этой рабочей трубой в чане после откачки суспензии всегда остается около 30% его содержимого. Случайный избыток цинкового купороса, который может образоваться в чане при невнимательной работе, попадая в большое количество (6—7*м*^{3}) оставшейся суспензии, сильно разбавляется, и таким образом предупреждается заметное понижение pH, а следовательно, и снижение качества литопона.

Осажденная в чане *48* суспензия содержит литопона 180—200 *г/л*. Для увеличения производительности фильтровальной аппаратуры суспензию уплотняют, для чего ее перекачивают в большие бетонные сборники *49*, из которых отстоявшуюся сверху воду сливают в канализацию или сифоном или через краны, находящиеся на различной высоте. Уплотненную суспензию с содержанием литопона уже 260—300 *г/л* перекачивают в подогреватель *50*, в котором уплотненную суспензию нагревают острым паром до 70—75°. Нагревание суспензии необходимо для увеличения производительности вакуум-фильтров. Однако нагревание выше 75° не рекомендуется, так как при более высокой температуре возможно вскипание жидкости под вакуумом, в результате чего вакуум в системе падает.

В подогревателе к литопонной суспензии добавляют очищенный раствор поваренной соли в таком количестве, чтобы после фильтрации и сушки литопона в нем оставалось 0,3% NaCl. Присутствие в литопоне хлористых солей, и в частности поваренной соли, обеспечивает, как будет показано ниже, получение при прокаливании литопона с пониженной маслоемкостью. Но так как в присутствии хлористого натрия литопон становится светочув-

ствительным (стр. 196), то для повышения его светостойкости в него вводят вместе с цинковым купоросом и необходимое количество сернокислого кобальта (стр. 197).

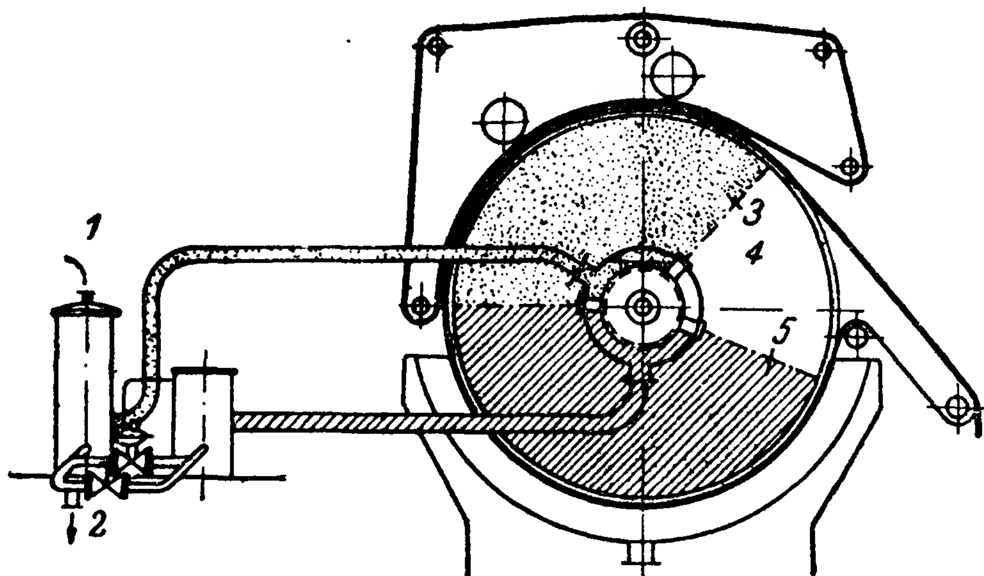


Рис. 74. Схема распределения вакуума в фильтре со шнуровым съемом:

1 — штуцер к вакуум-насосу; 2 — штуцер для спуска или откачки фильтрата; 3 — область высокого вакуума; 4 — область атмосферного давления; 5 — область низкого вакуума.

Из существующих систем фильтровальных аппаратов наиболее совершенными являются механические вакуум-фильтры. Они дают возможность механизировать очень трудоемкий процесс фильтрации и создать непрерывный процесс.

Основным недостатком большинства систем механических фильтров является конструкция их приспособления для съема отфильтрованной пасты. Это приспособление состоит из ножа, который, снимая пасту, вдавливает часть ее в поры фильтровальной ткани, вследствие чего производительность фильтра со временем понижается. От этого недостатка свободны фильтры, съем пасты с которых производится рядом шнуров, обеспечивающих съем осадка без забивки пор фильтровальной ткани (рис. 74—77).

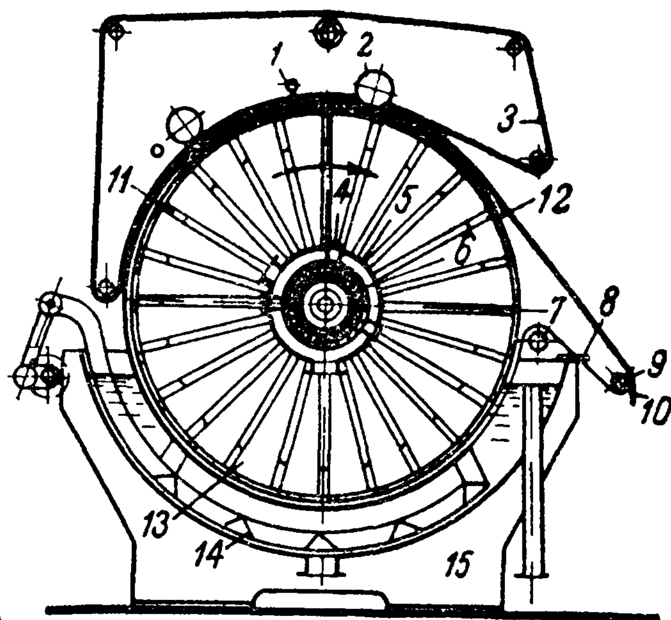


Рис. 75. Поперечный разрез фильтра со шнуровым съемом:

1 — разбрызгиватель для промывки осадка; 2 — прижимной валик; 3 — прижимное полотно; 4 — деревянная пробка; 5 — кожух распределительной головки; 6 — распределительная головка; 7 — направляющий валик; 8 — направляющий гребень; 9 — снимающий валик; 10 — отфильтрованная масса; 11 — отсасывающая трубка; 12 — фильтровальная ячейка; 13 — барабан; 14 — мешалка; 15 — корыто; 16 — шнур для съема отфильтрованной массы.

Фильтр состоит из деревянного корыта, в которое насосом периодически подают из чана *50* (рис. 70, *в*) подогретую пульпу. Для предупреждения переполнения корыто снабжено переливной трубой, отводящей избыток пульпы обратно в чан *50*. В корыте вращается деревянный барабан и движется мешалка, препятствующая осаждению осадка на дно корыта. На каждой доске, образующей боковую поверхность барабана, имеются два штуцера, от которых внутрь барабана идут две каучуковые трубки. Один конец оси барабана вращается в обыкновенном подшипнике, второй — в подшипнике, представляющем собою распределительную головку фильтра, которая снабжена снаружи штуцерами, соединенными с вакуум-котлами низкого и высокого вакуума, третий штуцер сообщается

с атмосферой. Вакуум в котлах поддерживается специальным вакуум-насосом.

Каучуковые трубки, идущие с поверхности фильтра, оканчиваются на штуцерах диска, скользящего при вращении барабана по боковой поверхности распределительной головки. Чтобы предупредить прилипание фильтровальной ткани к поверхности барабана, на нее набивают плетеные маты из ивовых прутьев, на маты натягивают ткань редкого плетения и уже на нее — фильтровальное полотно. Поверх полотна по барабану идет ряд специальных шнуров, которые в одном месте отводятся от барабана валиком. Эти шнуры служат для снятия отфильтрованной массы с поверхности барабана. Направление движения шнуров видно на рис. 74 и 75.

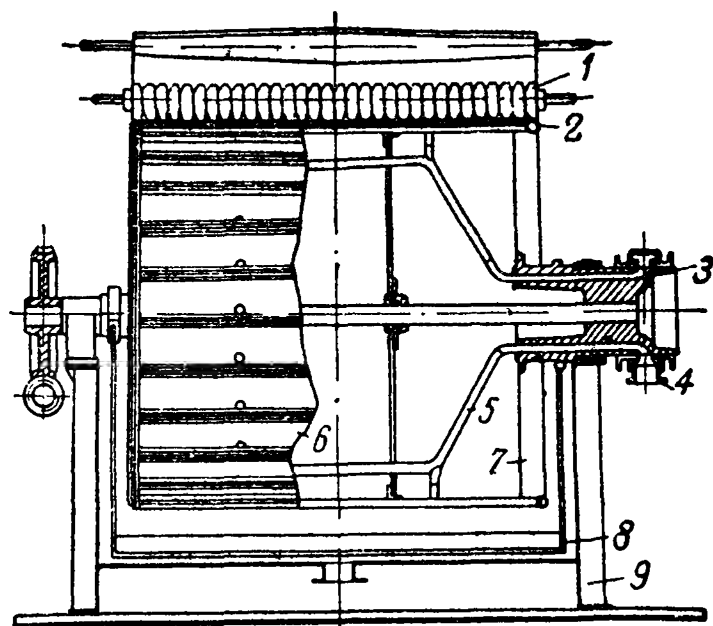


Рис. 76. Продольный разрез фильтра со шнуровым съемом:

1 — прижимной валик; *2* — прижимное полотно; *3* — распределительная головка; *4* — кожух распределительной головки; *5* — отсасывающая трубка; *6* — фильтровальная ячейка; *7* — барабан; *8* — мешалка; *9* — корыто.

Поверхность барабана, погруженная в жидкость, находящуюся в корыте, через каучуковые трубки присоединяется к той части распределительной головки, которая сообщается с низким вакуумом. Под влиянием небольшого вакуума пульпа, находящаяся в корыте, присасывается к поверхности барабана; жидкость проходит через фильтровальное полотно, мат и каучуковые трубки и попадает в вакуум-котел низкого вакуума; твердые же частицы пульпы задерживаются на полотне. После выхода из корыта эта часть барабана через каучуковые трубки присоединяется к той части распределительной головки, которая приключена к котлу высокого вакуума. Под влиянием высокого вакуума жидкость, оставшаяся в осадке, отсасывается из него через трубки в котел высокого вакуума. Фильтрат из котлов низкого и высокого вакуума откачивается специальными насосами, работающими против вакуума, или спускается в барометрический колодец. Осадок, на

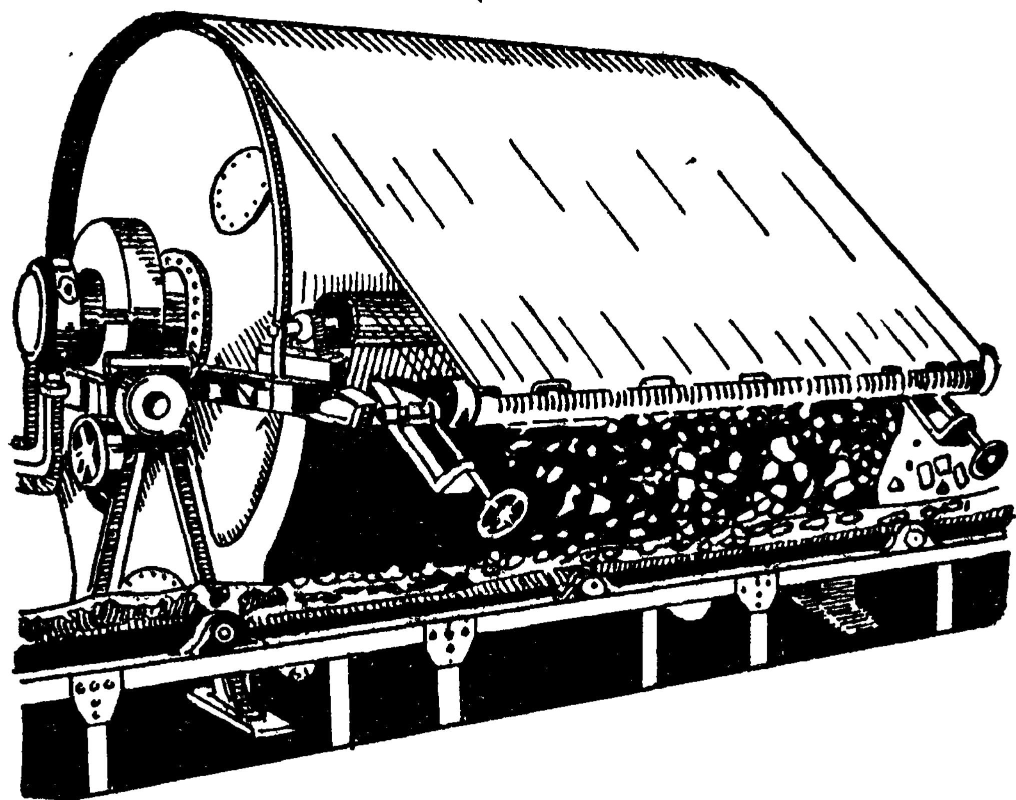


Рис. 77. Общий вид фильтра со шнуровым съемом.

ходящийся на верхней части барабана, продолжает оставаться под сильным вакуумом. В этом положении осадок либо промывается водой, которая подается особыми оросителями, либо отжимается специальным полотном, которое натягивается и прижимается к осадку валиками. При дальнейшем движении барабана части его, находящиеся под высоким вакуумом, попадают в положение, когда они присоединяются к атмосфере. Осадок, находящийся на части барабана, сообщающейся с атмосферой, может быть, легко снят с барабана упомянутыми выше шнурами следующим образом.

При погружении барабана в суспензию по его поверхности натянуты шнуры, поверх которых и садится осадок. Барабан с шнурами и осадком вращается вокруг оси. В положении, при котором барабан приключается к атмосфере, шнуры отходят от барабана на специальный валик. Удаляясь от барабана, шнуры поднимают осадок с поверхности барабана и сбрасывают его на движущийся транспортер.

Литопон, сходящий с вакуум-фильтра, содержит 43—45% воды. С 1 *м*^{2} поверхности барабана за час можно снять до 50 *кг* литопона, считая на сухой остаток. Чем быстрее вращается барабан, тем тоньше слой остающегося на нем пигмента. При слишком быстром вращении барабана слой отфильтрованного пигмента получается настолько тонким, что шнуры его не поднимают, а прорезают.

Отфильтрованный литопон не является еще пигментом, так как он не обладает необходимыми техническими свойствами: укрывистостью, маслоемкостью и др. Эти свойства он приобретает в результате специальной обработки, заключающейся в прокаливании высушенного литопона — полуфабриката. Раскаленный литопон быстро охлаждают в холодной воде, подвергают мокрой сепарации, мокрому размолу, вторичной фильтрации, вторичной сушке и, наконец, сухому размолу.

Литопонная паста, отделенная на фильтре *51* (рис. 70, *в*) от основной массы воды, подается питателем *52* в сушилку *53*.

Сушка полуфабриката производится в сушилках различной конструкции. В СССР для сушки литопона приняты ленточные, непрерывно действующие сушилки.

В ленточной сушилке (рис. 78) литопон сохнет впрессованным в ячейки алюминиевой ленты (рис. 79). Бесконечная лента длиной 320 *м* непрерывно движется в сушилке. У начала сушилки валик впрессовывает литопон в движущуюся ленту; в конце сушилки ударное приспособление, ударяя по ленте, встряхивает ее, в результате чего из ячеек выпадают плитки высохшего литопона. Лента передвигается вдоль камеры сушилки, подвешенная петлями (рис. 80). Сушка литопона в сушилке производится или воздухом, нагретым в паровых калориферах, или продуктами сгорания генераторного газа. Влажный воздух передвигается в сушилке и выбрасывается из нее системой вентиляторов.

Эти сушилки в настоящее время на зарубежных заводах заменяются более компактными турбинными сушилками системы Бюттнера [55].

Высушенный полуфабрикат содержит около 5% воды, которая удаляется при последующем прокаливании.

После сушки литопон-полуфабрикат поступает на прокаливание. Прокаливание литопона, так же как и его осаждение, является

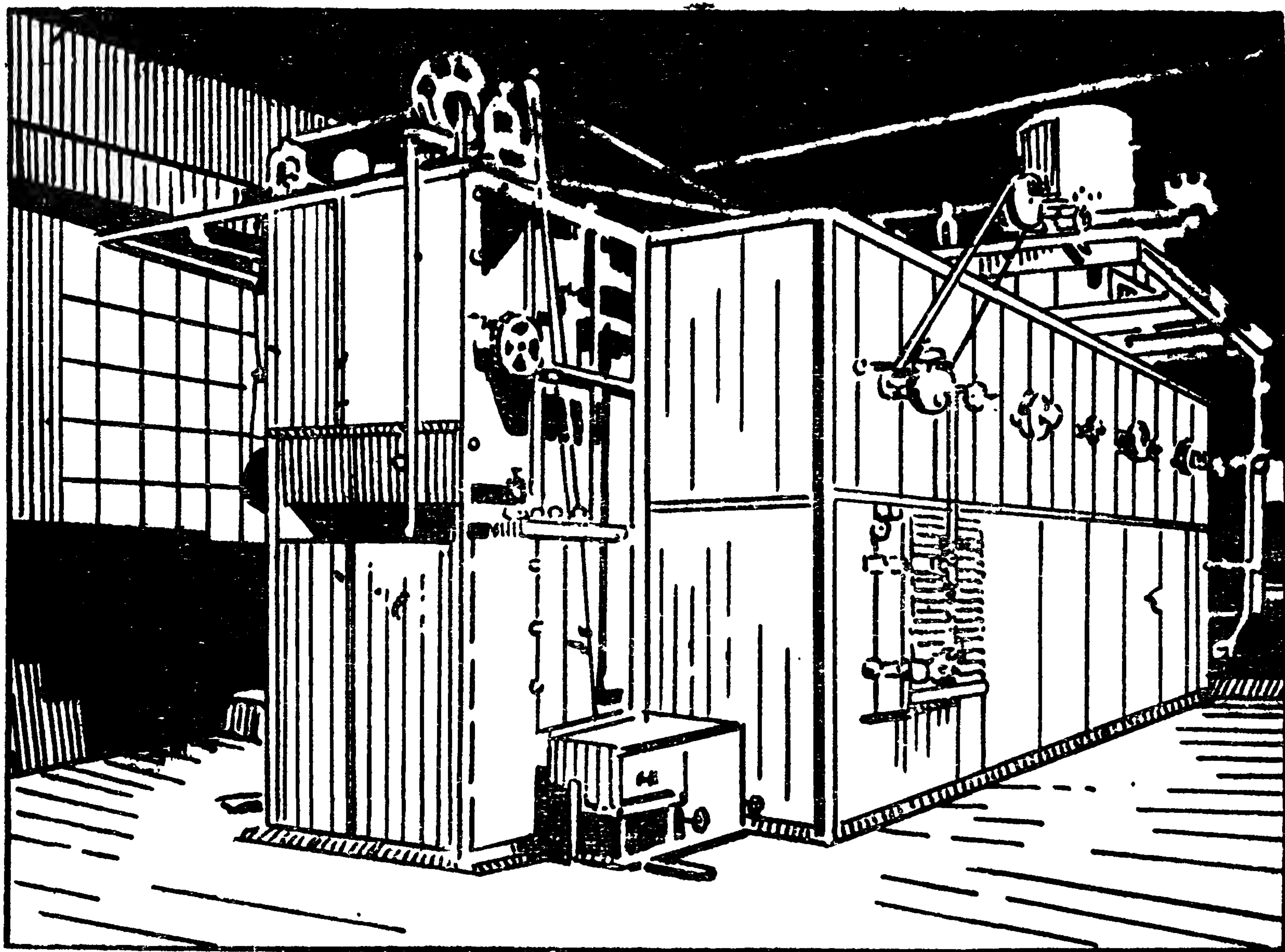


Рис. 78. Общий вид ленточной сушилки.

одним из наиболее существенных процессов в производстве литопона, которым определяется сильное увеличение его укрывистости.

Для объяснения роста укрывистости литопона во время его прокаливания было предложено несколько гипотез. Первоначально увеличение укрывистости литопона объясняли увеличением показателя преломления, которое якобы происходит во время прокаливания. Однако экспериментальная проверка не подтвердила этого предположения. Приводим показатели преломления литопона, прокаленного при разных температурах [56]:

Температура, °C	150	300	450	600	750	900
Показатель преломления	2,21	2,21	2,30	2,30	2,27	2,17

Из этих данных видно, что прокаливание литопона при разных температурах не влияет заметно на величину показателя преломления.

Экспериментальные исследования не подтвердили и ряд других гипотез.

В настоящее время можно считать установленным, что увеличение укрывистости литопона во время прокалки происходит вследствие увеличения размера его частиц с 0,5 μ и меньше до 1,5—3,0 μ [56]. На укрупнение частиц литопона во время прокалки указывали еще в 1939 г. Богоявленский и Кузнецова.

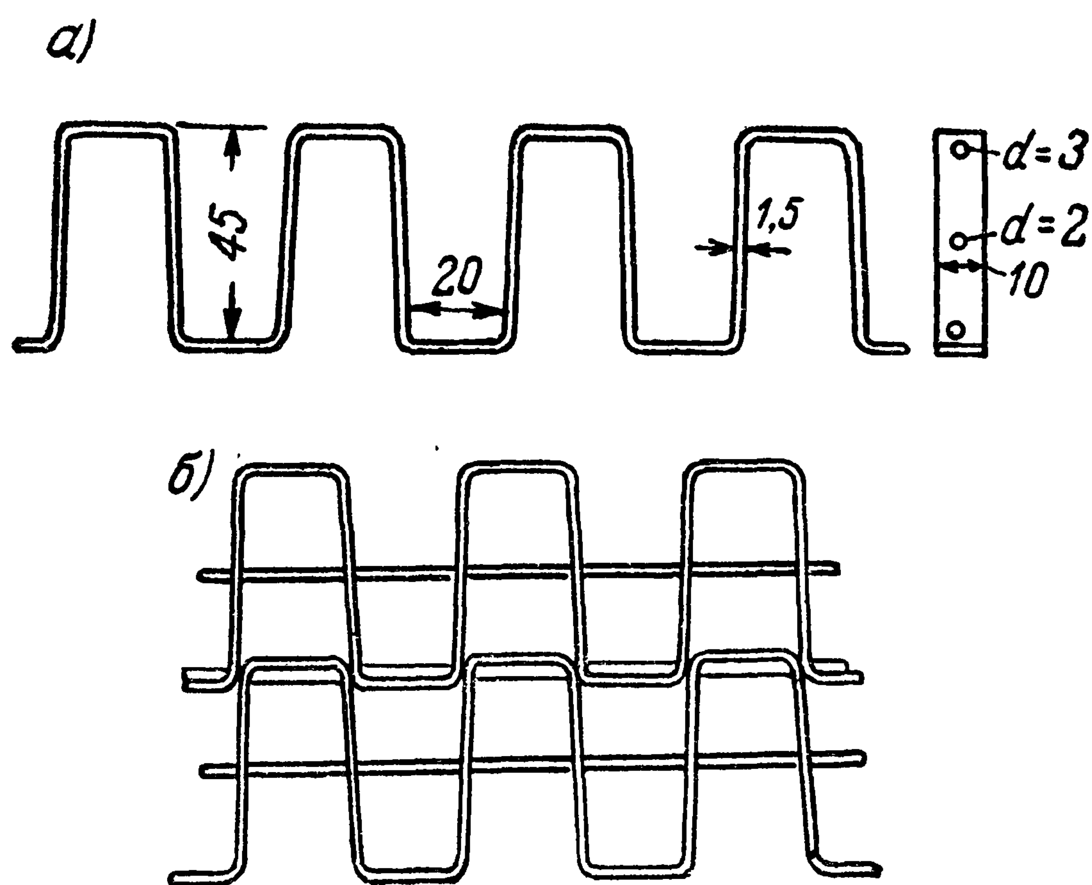


Рис. 79. Строение ленты ленточной сушилки.

Механизм роста крупных частиц за счет мелких можно представить себе различно. Так, например, можно предположить, что переход молекул с мелких частиц на крупные происходит по поверхности плотного соприкосновения мелкой и крупной частицы, когда они сталкиваются (спекаются). Можно также предположить, что рост одних частиц за счет других происходит в результате соприкосновения между собой двух мелких частиц (агломерации) и перехода молекул с меньшей частицы на более крупную. Рост крупных частиц за счет мелких может происходить, наконец, в результате растворения мелких частиц в пленке расплавленных посторонних солей (хлористого натрия), окружающей крупные частицы. Растворившееся вещество диффундирует к поверхности крупной частицы и осаждается на ней.

Наиболее вероятный механизм роста крупных частиц за счет мелких заключается, по-видимому, в испарении мелких частиц при высокой температуре и конденсации образовавшихся паров на поверхности крупных частиц. Возможность такого механизма роста крупных частиц за счет мелких подтверждается известной закономерностью, в силу которой упругость паров какого-нибудь вещества над поверхностью большой кривизны (мелкие частицы) больше, чем над поверхностью малой кривизны (крупные частицы). В силу этой закономерности пары сернистого цинка и сернокислого бария будут двигаться от мелких частиц к крупным и осаждаться на последних. Такой механизм процесса роста частиц подтверждается

аналогичным явлением, происходящим с кристаллами камфоры: мелкие кристаллы камфоры, помещенные в небольшой закрытый сосуд вместе с крупными, испаряются и исчезают, а крупные увеличиваются за счет конденсации на их поверхности образовавшихся паров.

Обстоятельное исследование в НИИЛК процесса обжига Богоявленским и Кузнецовой показало, что температура и продолжительность прокаливания, а также атмосфера, в которой оно производится, оказывают большое влияние на свойства получаемого литопона и что прокаливание литопона, осажденного при pH = 6, т. е. при небольшом избытке цинкового купороса, приводит к увеличению количества ZnO в фабрикате. По их данным, повышение количества ZnO объясняется реакцией, протекающей выше 500° между адсорбированным цинковым купоросом и сернистым цинком:



$$ZnS + 3ZnSO_4 \longrightarrow 4ZnO + 4SO_2$$

Далее они установили, что потери при прокаливании, возрастающие с повышением температуры, слагаются, по-видимому, из воды, выделяющейся из гидрата окиси и сульфгидрата цинка и водорастворимых солей, частично улетучивающихся при высоких температурах. Потери растут также и с увеличением продолжительности прокаливания.

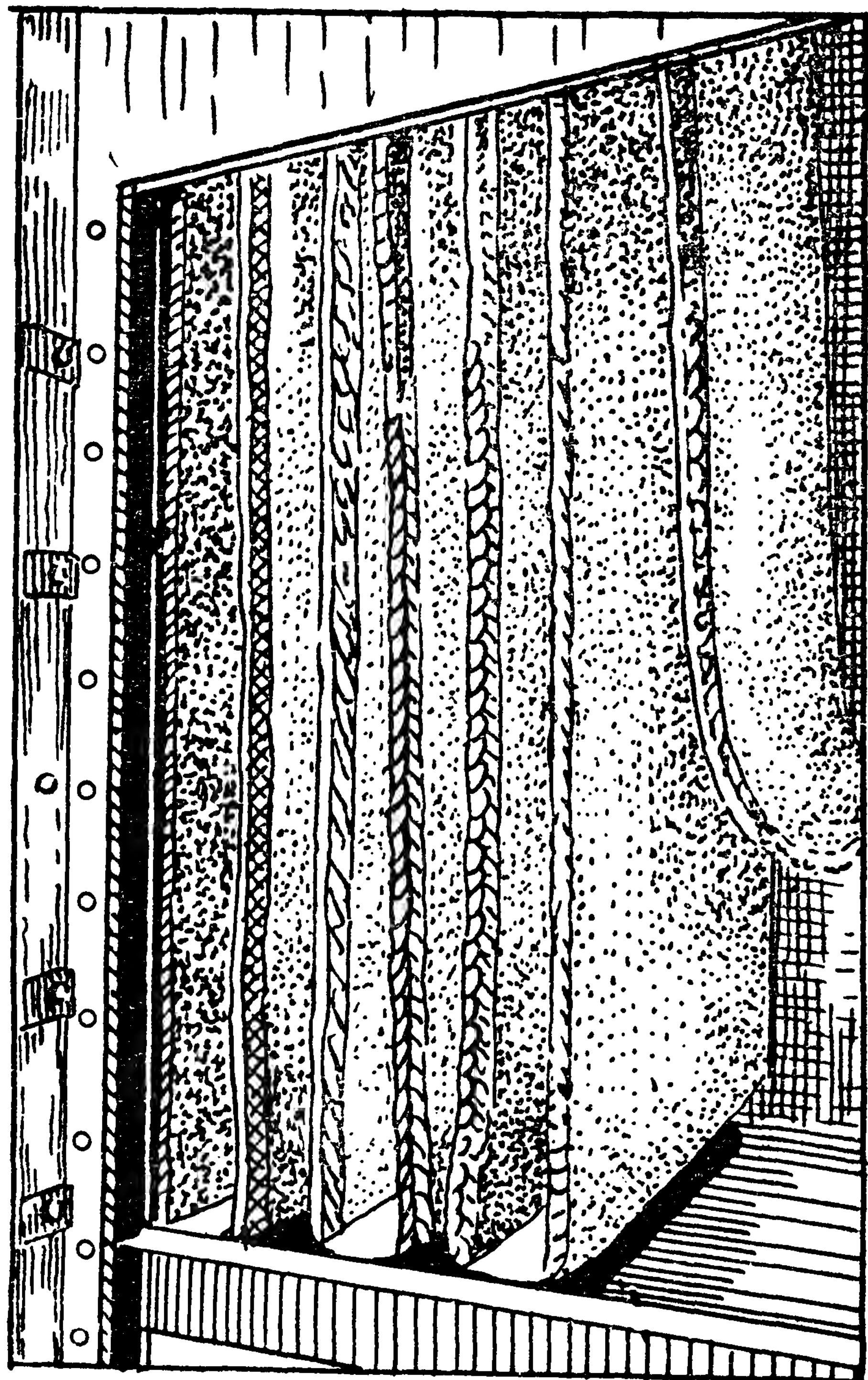


Рис. 80. Подвеска ленты в ленточной сушилке.

Температурными кривыми, снятыми на приборе Курнакова, Богоявленский и Кузнецова показали, что выделяющаяся вода не связана химически с сернистым цинком, как это полагали раньше. Рентгенографическим анализом они показали, что выделение воды не сопровождается изменением структуры ни ZnS, ни $BaSO_4$.

Пигментные свойства продукта (укрывистость, маслоемкость и интенсивность) с повышением температуры прокаливания до 700° значительно улучшаются. Зависимость пигментных свойств от температуры прокаливания литопона, прокаленного в течение 1 часа в атмосфере азота, приведена в табл. 24.

Пигментные свойства, кроме того, зависят и от продолжительности прокаливания. В табл. 25 показана зависимость пигментных свойств от продолжительности прокаливания литопона в атмосфере азота при 700°.

ТАБЛИЦА 24

Температура прокаливания, °С	Укрывистость, *мм* толщины укрывающего слоя	Маслоемкость, %	Интенсивность
Исходный полуфабрикат	0,238	28,89	—
200	0,203	25,20	0,45
300	0,192	25,20	0,44
400	0,168	24,30	0,45
500	0,133	24,20	0,75
600	0,105	21,00	0,81
700	0,082	18,20	1,00

Из данных табл. 25 следует, что при увеличении продолжительности прокаливания сверх 1 часа укрывистость литопона начинает понижаться.

Высушенный в сушилке *53* (рис. 70) литопон-полуфабрикат транспортером *54* и элеватором *55* подается в бункер *56*, а из него самотеком поступает через тарельчатый питатель *57* в прокалочную печь *58*.

ТАБЛИЦА 25

Продолжительность прокаливания, часы	Укрывистость, *мм* толщины укрывающего слоя	Маслоемкость, %
0,5	0,082	24,0
1,0	0,082	18,2
1,5	0,105	18,0
2,0	0,119	18,0

Печи для обжига полуфабриката, принятые на всех литопонных заводах, работают по принципу противотока. Вращающаяся печь (рис. 81 и 82) длиной 14 *м* и диаметром 1,5 *м* имеет внутри специальную футеровку. Кроме обычной футеровки по окружности барабана, предохраняющей печь от потерь тепла, внутри печи имеется выложенная из силибида (огнеупорный теплопроводящий материал, содержащий до 70% карборунда) вторая футеровка. Силибидная футеровка выложена таким образом, что образует девять продольных каналов, идущих вдоль всей печи. По центральному силибидному каналу диаметром 0,7 *м* проходит высушенный литопон-полуфабрикат, а по восьми периферическим каналам в противоположном направлении движется генераторный газ с воздухом, необходимым для его горения. Сгорание газа происходит, таким образом, в периферических каналах, а выделяющееся при горении газа тепло через силибидные стенки передается внутрь

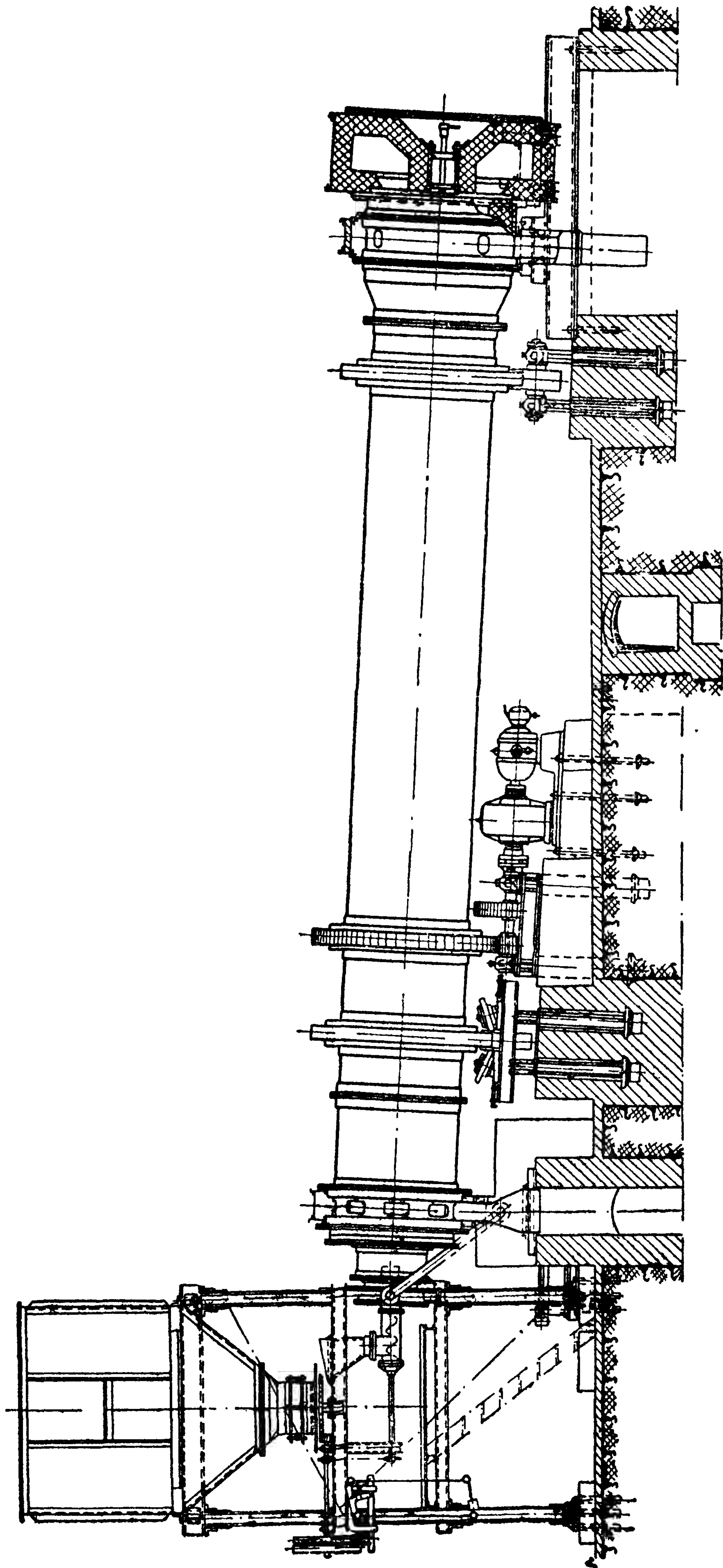


Рис. 81. Общий вид вращающейся муфельной печи.

центрального канала — муфеля. Применение для обжига литопона муфельных печей дает возможность предохранить литопон от загрязнения его сажей и другими продуктами неполного сгорания газа.

Газ подается в печь через две горелки, вмонтированные в неподвижную каретку печи. Расположение горелок обеспечивает тангенциальное направление горящего газа, в результате чего он попадает во все восемь каналов в одинаковом количестве. Воздух, необходимый для сгорания газа, засасывается через щели в крышке

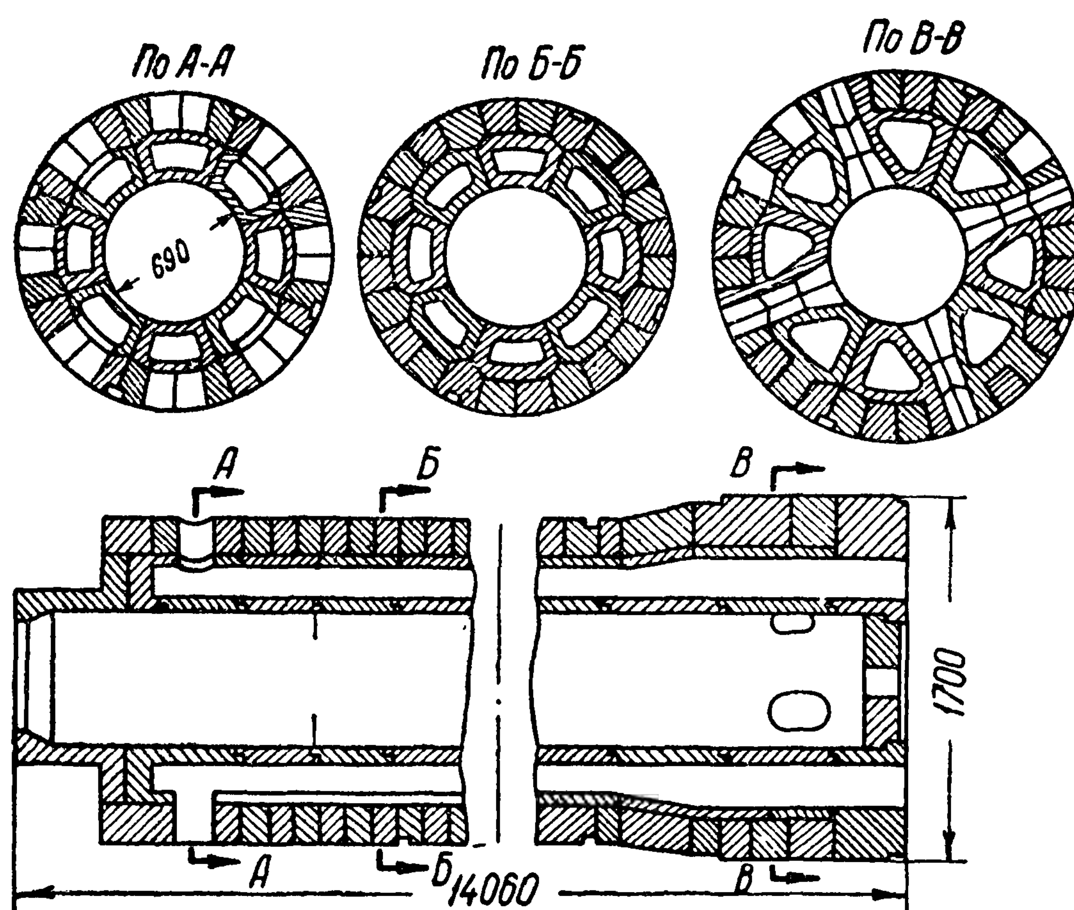


Рис. 82. Вращающаяся муфельная печь в разрезе.

горелки. Ширину щелей можно регулировать. Во избежание быстрого засорения горелок и каналов смолистыми веществами, содержащимися в горячем неочищенном газе, для обогрева муфельных печей применяют холодный очищенный газ.

Прокаливание литопона в муфельной печи производится в течение 45 мин. при 700—750°.

Для обжига литопона применяют иногда муфельные печи, несколько отличающиеся от описанных. У этих печей передняя часть, в которую подается газ и из которой выходит обожженный литопон, выложена также фасонным кирпичом, который образует муфель и пять каналов для газа (рис. 83). Этот фасонный кирпич сделан из обыкновенной шамотной массы, а не из силибида, как в описанных выше печах. Во второй половине печи, в которую загружается высушенный литопон-полуфабрикат, фасонных кирпичей нет, а продолжением шамотного муфеля служит труба из жароупорной стали. На наружной поверхности стального муфеля наварены спиральные ребра из этой же стали, которые направляют

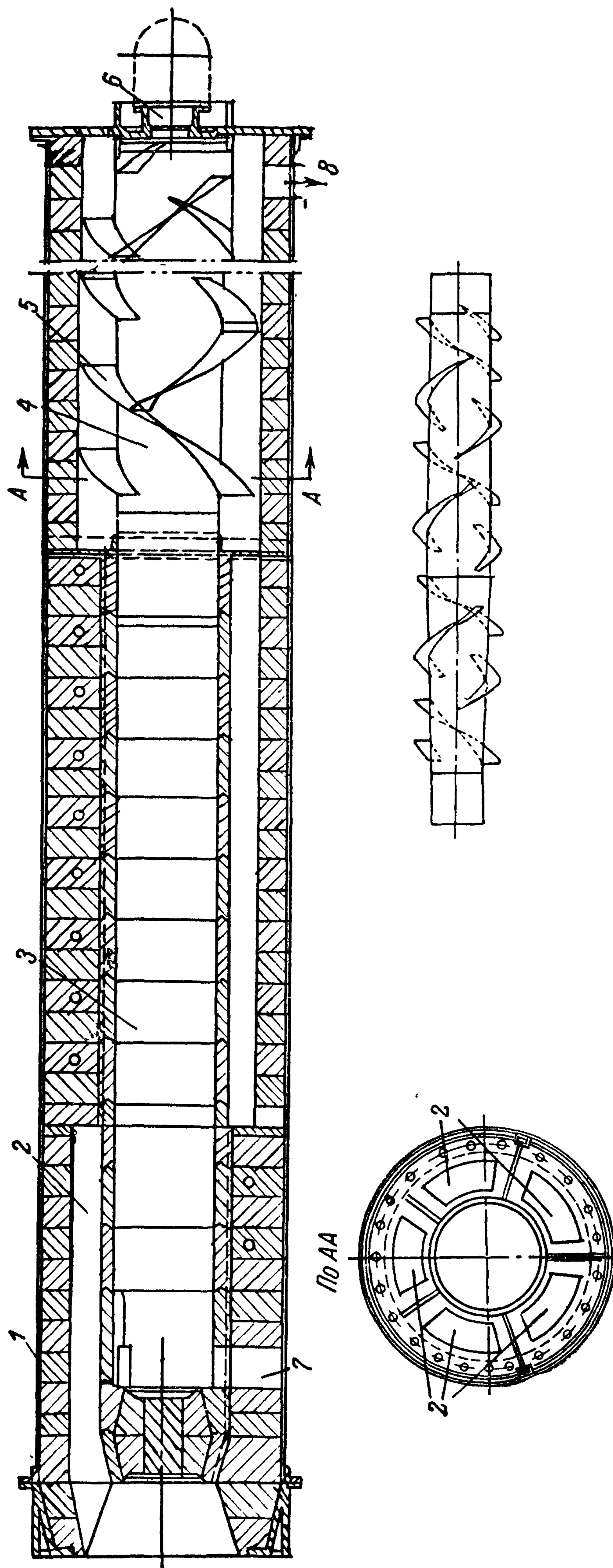


Рис. 83. Вращающаяся муфельная печь:

1 — корпус; *2* — газовые каналы; *3* — шамотный центральный муфель; *4* — муфель из жаростойкой стали; *5* — направляющие лопатки; *6* — отверстие для ввода материала; *7* — течка для выдачи материала; *8* — отвод газов.

газ, выходящий из шамотных каналов, вдоль стального муфеля по спирали. Обогрев печи производится при помощи пяти горелок, установленных по одной против каждого газового канала. Горелки вращаются вместе с печью.

Вследствие большой теплопроводности жароупорной стали нагревание литопона до 700—750° происходит значительно быстрее, и при дальнейшем движении по шамотному муфелю литопон только выдерживается нужное время при заданной температуре. Это дает возможность сократить длину печи до 10 *м* и заменить дорогостоящую силибидную футеровку более дешевой шамотной.

Из муфельной печи прокаленный литопон по железному рукаву ссыпается в чан гашения *59*, снабженный мешалкой. В чан непрерывно подают холодную воду. Вследствие быстрого и сильного охлаждения кусочки раскаленного литопона распадаются на очень мелкие частицы. При правильном обжиге гашеный литопон представляет сметанообразную массу.

Исследование процесса обжига литопона показало, что в присутствии хлористых солей щелочных или щелочноземельных металлов прокаливание протекает интенсивнее. Это значит, что для достижения нужных результатов можно в присутствии хлористых солей либо сократить время прокаливания, либо понизить температуру. При прокаливании в присутствии хлористых солей получается продукт со значительно более низкой маслоемкостью. Так, например, при прокаливании нормального производственного литопона без добавки хлористых солей получается пигмент с маслоемкостью 19—20, при прокаливании того же литопона с примесью поваренной соли (0,3%) или хлористого бария получается пигмент с маслоемкостью 11—13.

Для контроля степени обжига небольшое количество суспензии гашеного литопона тщательно отделяют от воды на маленькой воронке Бюхнера. Крупинку отфильтрованной массы растирают в ступке с 2—3 каплями отбеленного льняного масла, и образующуюся пасту пальцем наносят тонким просвечивающим слоем на стеклянную пластинку рядом с контрольным образцом заведомо хорошо обожженного литопона. Контрольный образец следует ежедневно делать свежий. О степени обжига судят, сравнивая в проходящем свете цвета испытуемого и контрольного образцов. При правильном обжиге цвет образцов совпадает. При недостаточном обжиге нанесенный слой имеет синеватый оттенок, который выражен тем сильнее, чем сильнее недожог. При пережоге образец приобретает желтоватый оттенок, который при сильном пережоге может перейти в коричневый.

Из чана *59* (рис. 70), суспензия переливается по рукаву, находящемуся у верхнего края чана, во второй такой же чан *60*. Крупные частицы суспензии опускаются на дно и, перетираясь в результате работы мешалки друг о друга, измельчаются, всплывают наверх и также перетекают в чан *60*. Суспензию, сливающуюся

с верхней части второго чана гашения *60*, насосом подают на классификацию и размол.

Из чана гашения *60* суспензию насосом подают в стоящий выше чан *61* с медленно вращающейся мешалкой. В этом чане суспензию разбавляют водой до содержания литопона 50 *г/л*. Разбавленная суспензия переливается по трубе, вмонтированной у верхнего края чана, во второй такой же чан *62*. Крупные частицы суспензии, опускающиеся на дно чанов *61* и *62*, самотеком возвращаются в чан гашения *59*. Из чана *62* насос непрерывно откачивает суспензию в первый классификатор *63*. Тонкая суспензия из верхней части классификатора сливается в желоб, идущий вдоль верхнего края классификатора, а из него по трубе поступает в центр второго классификатора *64* такой же конструкции, но большего диаметра. Крупные частицы, оседающие на дно классификаторов *63* и *64*, или поступают самотеком, или подаются насосом в шаровую мельницу *65*. Измельченная суспензия из шаровой мельницы сливается в бачок *66*, а из него насосом непрерывно возвращается в чан *61*.

Во втором классификаторе *64* тонкая суспензия переливается в желоб, идущий вдоль верхнего края классификатора, а из желоба сливается в отстойник *67*, в котором суспензия отстаивается от избытка воды. Избыток воды сливается через трубу у верхнего края чана, а сгустившаяся суспензия собирается у дна. Часть воды, сливающейся из отстойника *67*, для уменьшения ее расхода возвращают в чан гашения *59*, а часть, во избежание обогащения водорастворимыми солями, спускают в канализацию.

Наряду с описанными классификаторами для выделения из суспензии тонкодисперсных фракций литопона могут быть, по-видимому, использованы и гидроциклоны. Однако опыты по их применению на Ленинградском литопонном заводе исчерпывающих результатов пока не дали.

Суспензию, сгустившуюся в отстойнике *67*, насосом непрерывно откачивают в чан *68*, в котором ее подогревают острым паром до 70—75°. Подогретую суспензию накачивают в корыта вакуум-фильтров *69*. Отфильтрованную пасту с содержанием воды 24—28% через питатель *70* подают в сушилку *71*; из которой сухой литопон выходит с содержанием влаги 0,1—0,3%. Высушенный литопон транспортером *72* подают в элеватор *73*, который высыпает литопон в бункер *74*. Из бункера *74* литопон через тарельчатый питатель поступает в дезинтегратор *75*. Для получения высокодисперсного литопона рекомендуется измельченный литопон пропустить через второй дезинтегратор *76*, который соединяется с первым дезинтегратором элеватором *77* и бункером *78*. Измельченный литопон ссыпается в бункер *79*, из которого литопон поступает самотеком в упаковочную машину *80*, пакующую его либо в бочки по 200 *кг*, либо в бумажные мешки по 40—50 *кг*.

По ГОСТ 907—53 литопон должен удовлетворять следующим требованиям:

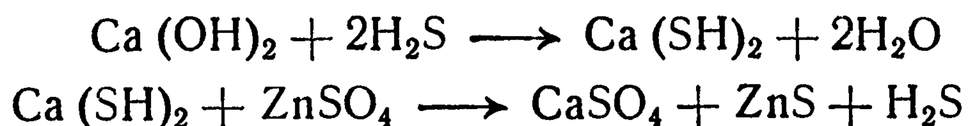
Содержание соединений цинка в пересчете на ZnS в %, не менее	28,0
Содержание соединений цинка, растворимых в уксусной кислоте, в пересчете на ZnO в %, не более	1,25
Содержание солей, растворимых в воде, в %, не более	0,50
Содержание хлоридов, в пересчете на Cl в %, не более	0,10
Содержание влаги в %, не более	0,50
Степень размола:	
а) остаток после просева на сите с сеткой № 00538 в %, не более	1,0
б) остаток после просева на сите с сеткой № 0154 в %, не более	0,005

СУЛЬФОПОН

В 1894 г. Штейнау предложил новый пигмент — сульфопон, представляющий собой эквимолекулярную смесь сернокислого кальция и сернистого цинка ($CaSO_4 + ZnS$). Таким образом, от литопона сульфопон отличается тем, что в нем вместо $BaSO_4$ содержится $CaSO_4$.

По патенту Штейнау [57], сульфопон получается взаимодействием полисульфидов кальция с цинковым купоросом. Полисульфиды кальция, в свою очередь, получаются кипячением 1 вес. ч. извести с 1 вес. ч. серы в 20 вес. ч. воды. Пигмент, полученный взаимодействием полисульфидов кальция и цинкового купороса, прокаливается при 300° при доступе воздуха для того чтобы удалить из него свободную серу.

Земляницын и Добровольский [58] предложили получать сульфопон действием сульфгидрата кальция на цинковый купорос, а сульфгидрат кальция — действием сероводорода на известковое молоко. Процесс получения сульфопона по этому методу сводится к следующим реакциям:

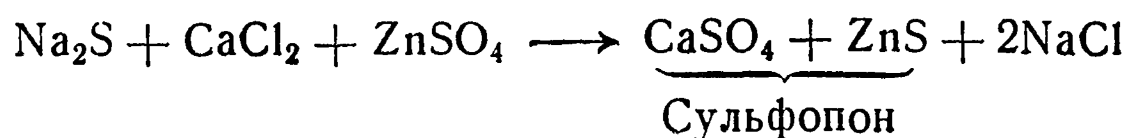


$$Ca(OH)_2 + 2H_2S \longrightarrow Ca(SH)_2 + 2H_2O$$

$$Ca(SH)_2 + ZnSO_4 \longrightarrow CaSO_4 + ZnS + H_2S$$

Немировский и Гольдберг предложили получать сульфопон пропусканием сероводорода через раствор сульфата цинка, содержащий в виде суспензии эквивалентное количество мела, при температуре кипения раствора.

Значительно больший интерес представляет другой метод, описанный у Коффинье [59], по которому сульфопон можно получать при одновременном взаимодействии растворов сернистого натрия, хлористого кальция и цинкового купороса. Протекающая при этом реакция, приводящая к образованию сульфопона, может быть выражена уравнением:



$$Na_2S + CaCl_2 + ZnSO_4 \longrightarrow \underbrace{CaSO_4 + ZnS}_{\text{Сульфопон}} + 2NaCl$$

Полученный сульфопон промывают для удаления $NaCl$ водой, к которой добавляют Na_2SO_4, чтобы уменьшить растворимость $CaSO_4$.

Исследование этого способа получения сульфопона показало, что для получения сульфопона хорошего качества нужно применять исходные вещества в виде растворов следующих концентраций: 31% $ZnSO_4$; 17,2% Na_2S; 17,8% $CaCl_2$.

Далее было установлено, что температура растворов в момент осаждения не влияет на качество сульфопона и что оптимальная температура последующего прокаливания находится в интервале 600—650°.

Прокаленный пигмент размалывают в сухом виде.

Пигментные свойства сульфопона, так же как и литопона, определяются содержанием в нем сернистого цинка. Так как ZnS содержится в литопоне 29,4%, а в сульфопоне — 41,9%, то некоторые пигментные свойства сульфопона должны быть выше, чем у литопона. Исследования Петрова и Голубева, проведенные на Ленинградском литопонном заводе, подтверждают это.

По данным Петрова и Голубева, кроющая способность сульфопона выше, чем у нормального литопона, и равна кроющей способности высокопроцентного литопона. По их данным, кроющая способность сульфопона, нормального литопона и высокопроцентного литопона соответственно равна 85, 100 и 85 *г/м*². По их же данным, сульфопон обладает светостойкостью даже в присутствии хлористых солей.

Из приведенных данных Петрова и Голубева можно сделать вывод, что сульфопон может с успехом заменить литопон, но только для внутренних работ, так как $CaSO_4$ заметно растворяется в воде.

Глава VI

СВИНЦОВЫЕ БЕЛИЛА

КАРБОНАТНЫЕ СВИНЦОВЫЕ БЕЛИЛА

Свинцовыми белилами называют пигмент, состав которого может быть приближенно представлен формулой $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

Способ получения свинцовых белил был открыт $2^1/_2$ — 3 тысячи лет тому назад. Греческий врач Диоскорид, живший в IV в. до н. э., и греческий врач Теофраст, живший на 100 лет позже, описывают производство из свинца и уксуса вещества под названием *psimythium* и *cerussa*. В сочинении римского архитектора Витрувия Поллиона «De Architectura» (13—16 гг. до н. э.) имеется описание производства свинцовых белил на греческом острове Родосе.

Способ производства свинцовых белил, описанный Витрувием, применялся без существенных изменений до XVI—XVII вв.

Усиление спроса на свинцовые белила в XVI в. вызвало потребность в разработке способа производства, пригодного для заводского применения. Такой способ был открыт в Голландии, и поэтому он получил название голландского.

С начала XIX в. было предложено много изменений голландского способа и ряд новых методов производства свинцовых белил.

В течение тысячелетий свинцовые белила в качестве пигмента для масляных красок не имели конкурентов. Появившиеся во второй половине XIX в. новые белые пигменты — цинковые белила, литопон и титановые белила — стали вытеснять свинцовые белила, производство и потребление которых из-за вредности в настоящее время во многих странах ограничено правительственными распоряжениями.

В СССР производство свинцовых белил запрещено с 1934 г., но временно их выпускают в небольшом количестве.

Состав, свойства и области применения

Состав свинцовых белил не постоянен и может быть только приближенно выражен формулой $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Принято считать нормальными белила, содержащие PbO 86,31%, CO_2 11,36% и H_2O 2,33%. Белила, отклоняющиеся от такого состава, имеют тем худшие пигментные свойства, чем больше они приближаются по составу к среднему карбонату свинца $PbCO_3$.

При уменьшении содержания CO_2 до известного предела качество свинцовых белил повышается. Например, белила состава

$5PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot PbO$ обладают лучшей укрывистостью, чем нормальные. По данным Иваничевой и Комиссаровой [60], белила различных составов и полученные разными методами состоят из микрокристаллических частиц и имеют, как показывают рентгенограммы, одинаковую кристаллическую решетку. Эта решетка аналогична решетке карбоната свинца. Размер частиц свинцовых белил, по данным различных авторов, колеблется в пределах 0,5—1,25 μ.

Основные карбонаты свинца имеют щелочной характер и легко реагируют с самыми слабыми кислотами, в том числе и с жирными кислотами высыхающих масел, образуя с последними свинцовые мыла.

При нагревании до 230° свинцовые белила выделяют воду и превращаются в оксикарбонат. При дальнейшем нагревании происходит выделение различных количеств углекислого газа и образуются продукты с разным содержанием CO_2 и PbO [6]. Выделение всего углекислого газа происходит при 415°.

Удельный вес свинцовых белил 6,4—6,8. Их укрывистость, вследствие очень высокого удельного веса, доходит до 130—200 *г/м*^{2}.

Показатель преломления свинцовых белил 1,94—2,09.

Маслоемкость свинцовых белил ниже маслоемкости почти всех других пигментов и составляет: маслоемкость 1-го рода 9—12%, 2-го рода 13—22%.

По прочности накрасок на олифе свинцовые белила превосходят все другие белые пигменты. Поэтому свинцовые белила незаменимы, когда окрашенные поверхности подвергаются сильным разрушающим воздействиям света и влаги (например, морские суда).

В качестве пленкообразующего для свинцовых белил наиболее пригодно подсолнечное масло, так как льняное масло сообщает тертой краске желтоватый оттенок.

В сухом виде свинцовые белила почти не имеют применения, и поэтому заводы выпускают их обычно в виде масляных паст. Свинцовые белила используют не только как пигмент, но и как свинцовый препарат, например для производства дифенилгуанидина (ускоритель процесса вулканизации в производстве резины).

Крупными недостатками свинцовых белил являются их способность темнеть и даже чернеть при действии сероводорода, а также ядовитость, ограничивающая области их применения.

Химические основы процесса

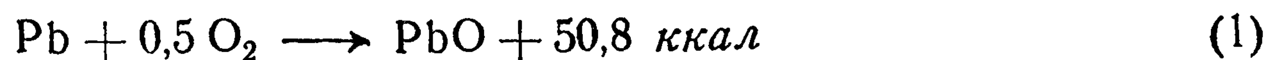
Известны многочисленные способы производства свинцовых белил. Они могут быть разделены на две группы:

1) способы, основанные на окислении и карбонизации металлического свинца в присутствии уксусной кислоты. К ним относятся:

старый голландский способ, камерный, русский и некоторые другие способы;

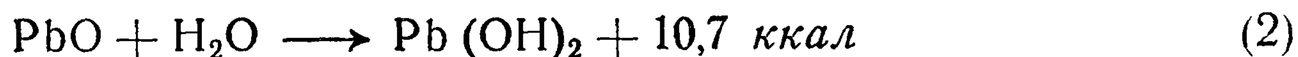
2) способы, основанные на карбонизации растворов солей или водных взвесей окисей или гидроокисей свинца. К ним относятся: французский способ, способ Шпитальского, электрохимические способы и др. [62—68].

Старый голландский способ основан на тех же реакциях и в главных чертах осуществляется так же, как и в древней Греции. При получении белил по этому способу одновременно протекает несколько реакций. Уксусная кислота (как и другие неокисляющие кислоты) на металлический свинец не действует, но растворяет его окись. Поэтому первой реакцией при образовании белил является, по-видимому, реакция окисления свинца кислородом воздуха:



$$Pb + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow PbO + 50{,}8 \text{ ккал} \quad (1)$$

Затем происходит гидратация окиси свинца

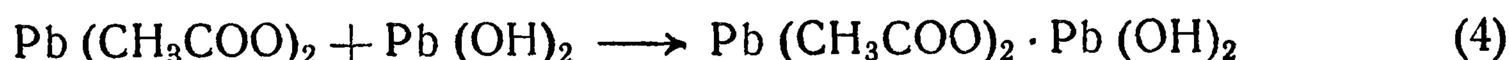


$$PbO + H_2O \longrightarrow Pb(OH)_2 + 10{,}7 \text{ ккал} \quad (2)$$

и, наконец, в зависимости от влажности и присутствия уксусной кислоты, происходит образование ацетатов:

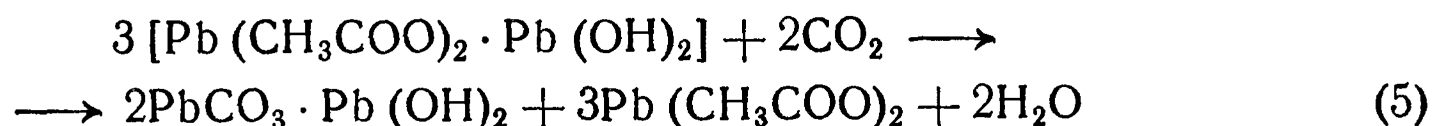


$$Pb(OH)_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O + 13 \text{ ккал} \quad (3)$$



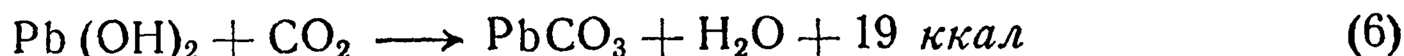
$$Pb(CH_3COO)_2 + Pb(OH)_2 \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2 \quad (4)$$

При действии углекислого газа на основной ацетат свинца выпадает основной карбонат свинца:

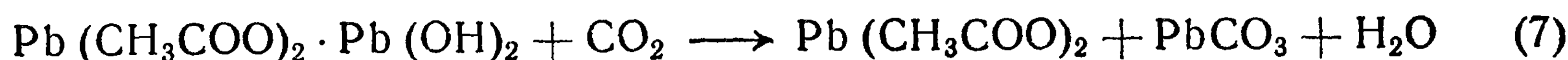


$$3\,[Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2] + 2CO_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 3Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O \quad (5)$$

При ненормальном ходе процесса могут протекать следующие реакции:



$$Pb(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow PbCO_3 + H_2O + 19 \text{ ккал} \quad (6)$$



$$Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 + PbCO_3 + H_2O \quad (7)$$

При действии избытка углекислого газа уже образовавшиеся белила могут переходить в нейтральный карбонат, в результате чего качество белил сильно ухудшается:



$$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow 3PbCO_3 + H_2O \quad (8)$$

Чтобы предупредить реакцию образования карбоната свинца (8), к концу процесса карбонизации необходимо присутствие в растворе $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$ или $Pb(OH)_2$.

Суммируя главнейшие реакции, процесс получения белил можнс представить уравнением:



$$3Pb + 1{,}5\,O_2 + 2CO_2 + H_2O \longrightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 205 \text{ ккал}^* \quad (9)$$

---

* Цифра не вполне точная (вероятно меньше истинной), так как отсутствуют данные о теплоте реакции соединения $PbCO_3 + Pb(OH)_2$.

Таким образом, уксусная кислота принимает участие только в промежуточных реакциях и теоретически на образование белил не расходуется. На практике же часть свободной уксусной кислоты теряется частично в виде паров и частично в виде ацетата свинца, остающегося в белилах. Часть уксусной кислоты, связанной в виде ацетата свинца, теряется с промывными водами, а часть ее остается в конечном продукте.

Для получения белил по этому способу следует применять чистое свинцовое сырье, так как примеси в процессе получения белил не удаляются. Содержание серебра, висмута, сурьмы и железа в свинце должно быть минимальным.

Так как образование белил происходит на поверхности свинца, то количество получающихся белил пропорционально реагирующей поверхности свинца. Поэтому производство белил начинается с отливки свинца в ленты или решетки размером 1000 × 120 *мм*, толщиной около 1 *мм* и весом около 1 *кг*, обладающие большой удельной поверхностью. Ленты сворачивают в спирали и помещают в глиняные или керамические горшки. Высота горшков 200—250 *мм*, диаметр 100—150 *мм*. На уровне 1/3 высоты от дна на стенках горшков имеются выступы, на которых устанавливают свинцовые спирали. В горшки предварительно наливают до выступов 3—5%-ную уксусную кислоту. Закрытые крышками горшки устанавливают сплошными рядами в специальных зданиях на слой отдубины. Первый ряд горшков перекрывают досками, на доски помещают второй ряд горшков и т. д. Здание имеет длину 6—10 *м*, ширину 3—5 *м* и высоту 6—8 *м*. Процесс образования белил продолжается около 3 месяцев.

Вследствие деятельности термофильных бактерий температура отдубины поднимается до 50—70°. Выделяющиеся при гниении углекислый газ и пары воды принимают участие в реакциях образования свинцовых белил. В результате процессов, протекающих в горшках, около 70—80% свинца превращается в белила. После разгрузки горшков основной карбонат отделяют от металлического свинца. Эту операцию раньше производили вручную, а в настоящее время осуществляют на специальных машинах и мокрых мельницах. От остатков свинца белила отделяют отмучиванием, после чего их отмывают от избытка ацетата свинца, фильтруют и сушат. Свинцовые белила по указанному способу производили раньше не в зданиях, а в кучах, и поэтому этот способ называют также кучным, а белила называют иногда лаговыми (испорченное голландское слово loog — помещение для производства свинцовых белил).

Недостатки голландского способа, заключающиеся в большой его трудоемкости, потере свинца при загрузке и разгрузке горшков, загрязнении белил привели к изобретению камерных способов. Первый патент на камерный способ был выдан в 1849 г.

При получении белил по камерному способу свинец отливают в тонкие листы или ленты, которые развешивают в камерах на

деревянных брусках. В камеру 6 × 8 *м*, высотой 5—6 *м* помещают около 15 *т* свинца. Пары воды, уксусной кислоты и углекислый газ, получаемый сжиганием древесного угля или кокса, подают в камеру извне. Это позволяет регулировать их подачу в камеру в разные периоды процесса, а также и температуру камеры, которую поддерживают в пределах 40—60°. Выгрузка свинцовых белил из камер может производиться струей воды. Это значительно улучшает условия труда, так как разгрузка камер является одной из самых вредных операций.

Изобретение камерного способа производства свинцовых белил привело к сокращению длительности процесса до $1^1/_2$ месяцев.

Русский способ отличается от описанных выше методом подготовки металлического свинца. При работе по русскому способу струю расплавленного свинца для сильного увеличения его поверхности распыляют струей пара. Образующуюся при этом пыль (так называемую ветошь) смачивают уксусной кислотой или раствором свинцового сахара и помещают на деревянные лотки, которые затем устанавливают в камеры. Углекислый газ в виде продуктов сгорания кокса подают в камеры по трубам. Периодически лотки из камер вынимают, комки разбивают и массу перелопачивают, смачивая ее водой или раствором свинцового сахара. Продолжительность процесса при применении русского способа зависит от частоты перелопачивания, т. е. разрыхления массы, которое обнажает поверхность свинца для доступа реагирующих газов и паров. При перелопачивании 1 раз в двое суток процесс продолжался 30 дней, 1 раз в сутки — 15 дней, 2 раза в сутки — 6 дней. Дальнейшая обработка образовавшихся белил производится так же, как и по вышеописанным способам.

На Всесоюзном конкурсе аппаратов для производства свинцовых белил в 1924 г. первую премию получил проект Левина и Кошелева. Предложенный ими аппарат по конструкции аналогичен многоэтажным колчеданным печам, но изготовлен из дерева. На разные полки аппарата подают распыленный свинец, раствор свинцового сахара, пары воды и углекислый газ. Для того чтобы закончить реакцию в одном аппарате, не увеличивая сильно его высоты, смесь белил и свинца, выходящую из аппарата, вновь возвращают элеватором на верхнюю полку. Опыты показали, что в таком аппарате за двое суток в белила превращается 97,4% загруженного свинца. Полученные белила промывают и фильтруют, после чего из них удаляют остаток воды отбивкой маслом или сушкой.

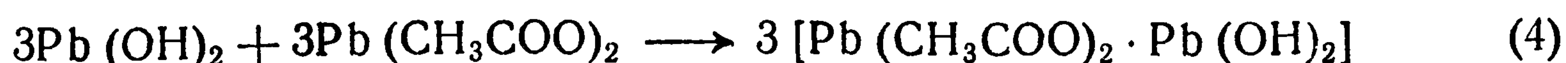
Способ получения свинцовых белил из растворов был впервые предложен в 1801 г. французским химиком Тенаром, который и построил около Парижа первый завод для производства свинцовых белил способом осаждения.

В качестве исходного сырья при работе по способу осаждения применяют глет. Процесс получения свинцовых белил по этому

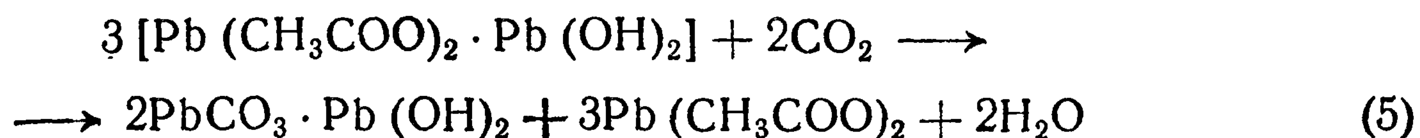
способу состоит из следующих реакций:



$$3PbO + 3H_2O \longrightarrow 3Pb(OH)_2 \quad (2)$$



$$3Pb(OH)_2 + 3Pb(CH_3COO)_2 \longrightarrow 3[Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2] \quad (4)$$



$$3[Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2] + 2CO_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 3Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O \quad (5)$$

или суммарно



$$3PbO + H_2O + 2CO_2 \longrightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 \quad (10)$$

Этот способ получения свинцовых белил продолжительное время не находил широкого применения, так как качество осажденных белил было ниже качества белил, получаемых по голландскому способу.

Условия получения осажденных белил высокого качества были разработаны в СССР Шпитальским. На основании данных его работ было организовано производство свинцовых белил высокого качества.

Влияние различных факторов на качество осажденных свинцовых белил изучалось рядом исследователей. По их данным, наибольшее влияние на качество белил оказывает pH суспензии к концу осаждения. При pH суспензии ниже 6,8 белила получаются грубодисперсными, а при pH = 7,1 — высокодисперсными. При изменении pH от 7,1 до 5,9 состав белил мало зависит от pH; например, при pH = 5,9 белила содержали 86,4% PbO, 11,3% CO_2, 2,25% H_2O, а при pH = 7,1 белила содержали 86,3% PbO, 11,37% CO_2 и 2,38% H_2O. Разбавление исходного раствора (при одинаковой скорости пропускания углекислого газа) увеличивает дисперсность белил.

В табл. 26 приведена зависимость дисперсности белил от pH суспензии к концу осаждения (дисперсность определялась по скорости оседания в воде).

ТАБЛИЦА 26

pH к концу осаждения	Время оседания частиц, мин.	Состав продукта, %		
		PbO	CO_2	H_2O
7,2	48	86,31	11,32	2,33
7,0	25	86,38	11,37	2,29
5,1	19	86,09	11,45	2,06
4,4	0,5	84,41	14,18	1,50

Состав продукта, полученного при pH = 4,4, показывает, что основной карбонат свинца частично превратился в нейтральный.

По данным некоторых исследователей, повышение температуры раствора, так же как и его разбавление, приводит к уменьшению размера частиц вследствие усиления гидролиза и образования большого числа начальных центров кристаллизации. Такие же данные о влиянии pH суспензии к концу осаждения на качество белил получили Памфилов и Иваничева [69].

В табл. 27 приведены результаты последовательного осаждения белил из раствора и данные о составе и качестве белил, полученных при разных значениях pH.

ТАБЛИЦА 27

Изменение pH за время осаждения	Состав белил, %			Укрывистость, $г/м^2$
	PbO	CO_2	H_2O	
7,55—7,4	86,5	11,4	2,32	26,2
7,4 —7,3	86,3	11,61	2,15	26,2
7,3 —6,9	86,3	11,36	2,32	25,9
6,9 —6,6	86,2	11,5	2,29	21,8
6,6 —5,2	85,7	12,73	1,57	19,1

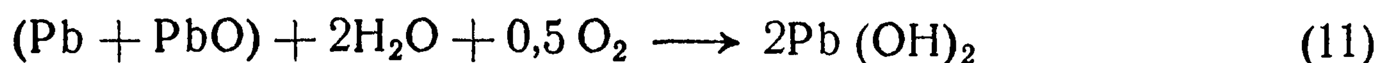
Из данных этой таблицы видно, что качество белил резко ухудшается при осаждении их из суспензии, pH которой ниже 7.

Работа Памфилова и Иваничевой [69] не подтвердила данных других исследователей о влиянии разбавления раствора основного ацетата свинца и повышения его температуры на свойства белил. По данным Памфилова и Иваничевой, белила получаются одинакового качества при повышении температуры от 20 до 75° и при разбавлении раствора вдвое. При изменении концентрации раствора от 180 *г/л* $Pb(CH_3COO)_2$ и 90 *г/л* PbO до 98 *г/л* $Pb(CH_3COO)_2$ и 80 *г/л* PbO (начальное значение pH = 7,7) белила получаются одинаковой укрывистости. Из еще более основного раствора, содержащего 65 *г/л* $Pb(CH_3COO)_2$ и 90 *г/л* PbO (pH = 8,4), были получены белила с более высокими пигментными свойствами.

Эти исследования Памфилова и Иваничевой позволяют сделать вывод, что качество и состав свинцовых белил мало зависят от нескольких переменных условий, которые можно изменять в довольно широких пределах без риска получить белила низкого качества. Обязательным же условием получения белил высокого качества является сохранение pH суспензии к концу осаждения не ниже 6,5—7.

Некоторые из способов производства свинцовых белил основаны на карбонизации гидрата окиси свинца. Для получения гидрата окиси свинца сначала приготовляют высокодисперсную активную окись свинца и затем ее гидратируют. Получение белил по этому способу начинается с восстановления PbO водяным га-

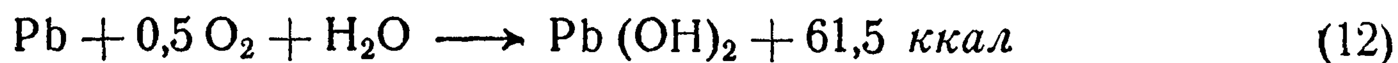
зом до получения смеси Pb и PbO *. Этот процесс проводят в вертикальных чугунных ретортах, вмазанных в печь. Газ проходит реторты снизу вверх. Для перемешивания глета служит вертикальный вал с лопастями. Температура восстановления около 300°. Полученный продукт восстановления представляет собою бархатисто-черный тонкий порошок. Его подвергают окислению и гидратации:



$$(Pb + PbO) + 2H_2O + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow 2Pb(OH)_2 \qquad (11)$$

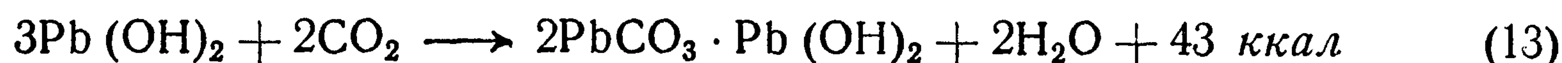
Этот процесс осуществляют в лопастных мешателях. Смоченная водой смесь PbO + Pb при доступе воздуха быстро переходит в гидрат окиси свинца. Затем гидрат окиси свинца взмучивают в воде и подвергают действию углекислого газа. Весь цикл продолжается двое суток. Качество белил, получаемых по этому способу, по литературным данным, хорошее.

По другому способу сначала получают тонкую свинцовую пыль, распыляя расплавленный свинец паром. Эту пыль загружают в баки с водой и размешивают воздухом. Процессы окисления свинца и гидратации окиси свинца, протекающие по реакциям (1) и (2), заканчивают в 2—3 дня:



$$Pb + 0{,}5\,O_2 + H_2O \longrightarrow Pb(OH)_2 + 61{,}5\ \textit{ккал} \qquad (12)$$

Затем отмучиванием отделяют непрореагировавший свинец и карбонизируют гидрат окиси свинца:



$$3Pb(OH)_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 2H_2O + 43\ \textit{ккал} \qquad (13)$$

Иногда, для ускорения процесса карбонизации, к суспензии гидрата окиси свинца добавляют небольшое количество ацетата свинца, в результате чего концентрация свинца в растворе увеличивается вследствие образования водорастворимых основных ацетатов свинца. Естественно, что при бо́льшей концентрации свинца процесс карбонизации ускоряется.

Ерин [70] исследовал реакции образования свинцовых белил из глета при карбонизации его суспензии в воде. По его данным процесс образования свинцовых белил определяется скоростью двух одновременно протекающих реакций (2) и (13).

Для реакции гидратации Ерин нашел, что при отношении $PbO : H_2O = 1 : 20$ из 1 *г* PbO в 1 мин. при 60° переходит в раствор 0,000022 *г* $Pb(OH)_2$, при 80°—0,006 *г*, а при 100°—1,03 *г*.

Результаты его исследования скорости реакции карбонизации в чистой воде и в воде с добавкой $Pb(CH_3COO)_2$ приведены в табл. 28.

---

* До недавнего времени считали, что в указанных условиях образуется недокись свинца Pb_2O. Новейшие исследования показали, что полученный продукт состоит из смеси Pb + PbO.

ТАБЛИЦА 28

Температура, °C	Отношение PbO : H_2O	Скорость реакции, г белил в 1 мин. на 1 г PbO		Добавлено $Pb(CH_3COO)_2$, г
		в чистой воде	с добавкой $Pb(CH_3COO)_2$	
80	1:20	0,0193	0,0257	0,6
80	1:5	0,0078	0,0193	0,6
100	1:20	0,0227	0,0464	5
100	1:5	0,0207	—	—
100	1:20	—	0,0772	20
100	1:20	—	0,3860	40

Бóльшая кажущаяся скорость реакции в более разбавленных суспензиях объясняется не ускорением реакции карбонизации, а улучшением условий растворения глета и углекислого газа в воде.

Получаемые по этому способу свинцовые белила отличаются высокой дисперсностью и образуют в воде стабильные суспензии, скорость оседания которых составляет $7 \cdot 10^{-5}$—$4 \cdot 10^{-6}$ *см/сек*.

Для ускорения отстаивания пигмента его необходимо коагулировать. Добавка NaCl в количестве 0,1 *г/л* ускоряет оседание до 10^{-3} *см/сек*, а 0,5 *г/л* — до $3 \cdot 10^{-3}$ *см/сек*.

Этот способ получения белил требует применения чистого глета, так как глет в процессе получения белил реагирует не полностью. Некоторые примеси, находящиеся в глете, могут быть удалены отмучиванием суспензии белил.

При получении белил по электрохимическому способу электрохимические процессы применяют только для получения растворов свинца. Авторы различных патентов предлагают производить анодное растворение свинца в растворах разных солей, например CH_3COONa, $NaNO_3$, NaCl, $NaClO_3$, $NaClO_4$.

Из электрохимических способов получения белил практическое осуществление получил способ Лукова; для этого способа была построена установка производительностью 10 *т* белил в сутки. Белила по способу Лукова получались высокого качества, но из-за больших эксплуатационных расходов это производство было прекращено [71].

Электролит, применяемый для анодного растворения свинца, содержит $NaClO_4$ 7% и Na_2CO_3 0,011%.

Для растворения свинца применяют ванны без диафрагмы. Для регенерации углекислого натрия через электролит пропускают углекислый газ. При пропускании через электролит тока у анода образуется $Pb(ClO_4)_2$, а у катода — NaOH. На некотором расстоянии от анода происходит осаждение белил:



$$3Pb(ClO_4)_2 + 2Na_2CO_3 + 2NaOH \longrightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 6NaClO_4 \quad (14)$$

При получении свинцовых белил по электрохимическому способу следует очень точно придерживаться условий реакции, так как при несоблюдении их получается $PbCO_3$. Это обстоятельство представляет одну из главнейших трудностей процесса. Теоретический расход энергии на 1 *т* белил составляет около 600—700 *квт-ч* (при напряжении около 2,9 *в*).

Электрохимическое получение белил легче осуществить, применяя ванны с диафрагмами. В таких ваннах в анодном пространстве получается раствор соли свинца, а в катодном — раствор едкого натра. В особом аппарате анолит с католитом смешивают при пропускании углекислого газа. При этом осаждаются свинцовые белила и регенерируется хлорат натрия.

Вследствие значительного расхода электроэнергии, потерь хлората натрия, взрывоопасности ($NaClO_4$) и сложности электрохимические методы вряд ли могут выдержать конкуренцию с методом осаждения.

Технологический процесс

В СССР свинцовые белила вследствие их вредности производят в очень ограниченном количестве по методу, разработанному Шпитальским. Этот метод обеспечивает высокое качество белил и является наиболее гигиеничным из всех известных. На основании работ, проведенных за последние годы, в метод Шпитальского внесен ряд изменений, в результате которых он превратился в непрерывный почти на всех стадиях производства.

Наиболее рациональная схема производства свинцовых белил методом осаждения приведена на рис. 84.

В производстве свинцовых белил при выборе материала для аппаратуры необходимо уделять особое внимание возможной коррозии материала и загрязнению белил, цвет которых, как и всех белых пигментов, легко изменяется в присутствии самых незначительных примесей. Агентами, вызывающими коррозию аппаратуры, являются уксусная кислота и раствор ацетата свинца. Наиболее дешевым материалом для изготовления аппаратов, соприкасающихся с этими растворами, является дерево. Кроме дерева, для изготовления аппаратуры, применяемой в производстве свинцовых белил, можно пользоваться гуммированными металлами, красной медью, специальными бронзами и сталями без гуммирования. Материалом для изготовления больших сборников для раствора основного ацетата свинца может служить бетон.

В качестве сырья для производства свинцовых белил методом осаждения применяют уксусную кислоту, глет или мелкодисперсную глетную пасту и углекислый газ. Уксусная кислота поступает в цех в бутылях. Ее сливают в приемный бак *1* (рис. 84), установленный ниже уровня пола. Из бака *1* кислоту насосом *2* перекачивают в сборник *3*, который служит одновременно и мерником расходуемой кислоты. Глет или глетную пасту подают в цех

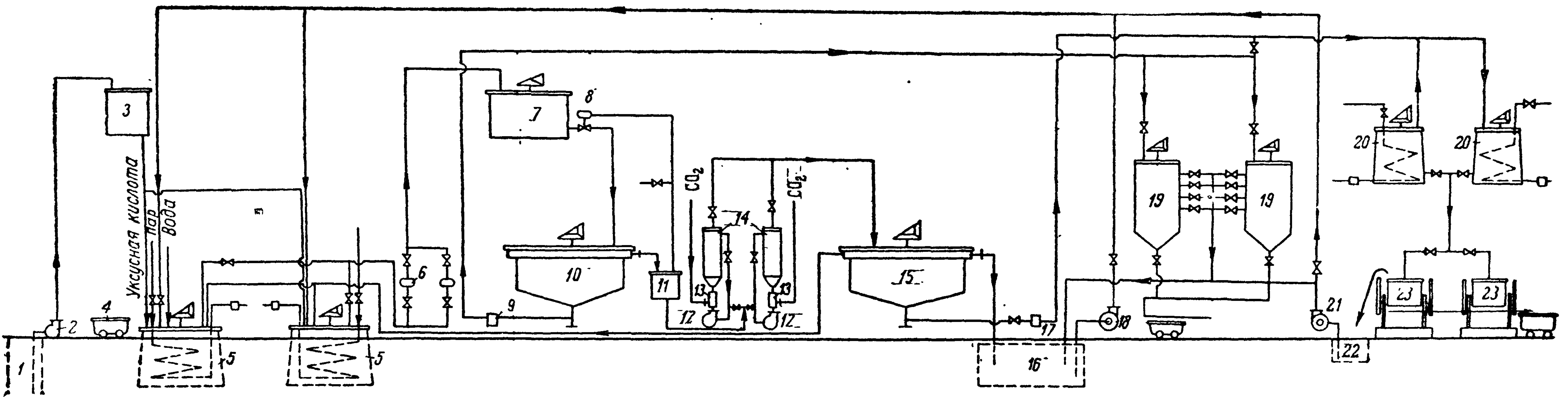


Рис. 84. Схема получения свинцовых белил методом осаждения:

1 — приемный бак для уксусной кислоты; *2* — насос для перекачки кислоты; *3* — сборник-мерник кислоты; *4* — вагонетка для подачи глета; *5* — реакторы; *6* — насос для перекачки основного ацетата свинца; *7* — напорный бак; *8* — регулирующее приспособление; *9* — плунжерный насос для откачки осадка; *10* — отстойник; *11* — промежуточный бачок; *12*, *21* — центробежные насосы; *13* — инжекторы; *14* — карбонизаторы; *15* — уплотнители суспензии белил; *16* — сборник малоосновного ацетата; *17* — плунжерный насос для откачки пульпы; *18* — насос для подачи малоосновного ацетата; *19* — уплотнители; *20* — приемники пульпы; *22* — приемник; *23* — замесочная машина.

в вагонетках *4*, а глетную пасту можно подавать также и шестеренными насосами по трубопроводу из глетного цеха.

Для получения основного ацетата свинца в один из поочередно работающих реакторов *5* спускают из мерника *3* уксусную кислоту и добавляют воду из расчета получения уксусной кислоты с содержанием $CH_3COOH \sim 35$ *г/л*. Разбавленную кислоту подогревают паром до 50—80°. Так как нагревание острым паром может вызвать дальнейшее разбавление уксусной кислоты за счет образующегося конденсата, то для нагревания применяют глухой пар, пропускаемый по медному змеевику.

В нагретую кислоту загружают небольшими количествами при размешивании глет или глетную пасту. В результате реакции



$$PbO + 2CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 + H_2O$$

в первой стадии процесса образуется средний ацетат свинца, а затем по реакции



$$Pb(CH_3COO)_2 + 2PbO + 2H_2O \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$$

и основной ацетат. Состав образующегося раствора основного ацетата свинца периодически контролируют. Процесс считают законченным, когда раствор содержит в 1 *л* 35—55 *г* $Pb(CH_3COO)_2$ и 40—60 *г* $Pb(OH)_2$. Такой раствор имеет удельный вес 1,045—1,100.

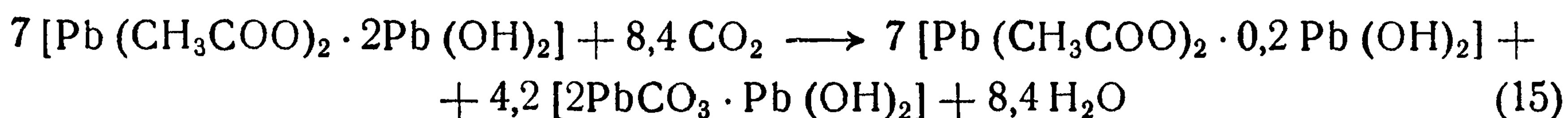
В установившемся производстве для получения основного ацетата свинца в реактор *5* загружают насосом *18* отработанный малоосновной ацетат свинца, собирающийся в сборнике *16* после отделения осажденных белил. В этом случае к ацетату свинца добавляют уксусную кислоту и воду, в результате чего основной ацетат свинца переходит в средний. Добавку уксусной кислоты и воды регулируют с таким расчетом, чтобы полученный раствор содержал среднего ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ 35—55 *г/л*. В раствор среднего ацетата свинца, нагретый глухим паром до 50—80°, вводят глет до получения раствора основного ацетата свинца с уд. весом 1,045—1,100, т. е. содержащего 35—55 *г/л* $Pb(CH_3COO)_2$ и 40—60 *г/л* $Pb(OH)_2$.

Раствор основного ацетата свинца, полученный в реакторе *5*, после непродолжительного отстоя насосом *6* перекачивают в напорный бак 7, из которого раствор при размешивании сливают через приспособление *8*, регулирующее скорость сливания, в механический отстойник *10*. Осветлившийся в отстойнике раствор основного ацетата свинца сливается в промежуточный бачок *11*, питающий один из карбонизаторов *14*. Промежуточный бачок *11* снабжен гидравлическим приспособлением, связанным с регулирующим приспособлением *8*. При повышении уровня в промежуточном бачке *11* регулирующее приспособление *8* уменьшает подачу раствора основного ацетата свинца из напорного бака *7* в отстой-

ник *10*, и, наоборот, при понижении уровня в промежуточном бачке *11* регулирующее приспособление увеличивает подачу.

Со дна отстойника осадок, состоящий из непрореагировавшего глета, металлического свинца и нерастворимых основных ацетатов свинца, периодически откачивают плунжерным насосом *9* в два уплотнителя *19*. Уплотнители *19* представляют собой цилиндрические сосуды с конусным дном, снабженные мешалками, шнековыми разгружателями и несколькими кранами, расположенными на разных высотах. Отстоявшийся над пастой раствор основного ацетата свинца спускают через один из кранов в сборник *16*, после чего пасту при размешивании промывают водой. Промывную воду, содержащую основной ацетат свинца, также спускают в сборник *16*, а промывную пасту шнековым разгружателем выгружают в подставленную вагонетку. Эту пасту используют для изготовления цветных красок.

Чистый раствор основного ацетата свинца из промежуточного бачка *11* поступает в карбонизатор *14*, в котором при действии углекислого газа образуется основной карбонат свинца — свинцовые белила. Реакцию, протекающую при указанной выше концентрации основного ацетата свинца, можно представить уравнением:



$$7\,[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2] + 8{,}4\,CO_2 \longrightarrow 7\,[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 0{,}2\,Pb(OH)_2] + 4{,}2\,[2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2] + 8{,}4\,H_2O \qquad (15)$$

В карбонизаторе происходит в первую очередь процесс растворения углекислого газа в жидкости. Основными условиями для ускорения растворения углекислого газа в жидкости является увеличение поверхности раздела двух фаз и повышение давления. Увеличения поверхности соприкосновения газа с жидкостью можно достигнуть за счет разделения струи газа, выпуская его через многочисленные отверстия. При небольшой скорости газа поверхностное натяжение жидкости вызывает разрыв струи и образование мелких пузырьков. При этом с уменьшением диаметра пузырьков не только увеличивается их поверхность, но вследствие замедления подъема пузырьков увеличивается и время соприкосновения их с жидкостью. Сильное падение скорости подъема пузырька газа в жидкости происходит при уменьшении его диаметра ниже 2 *мм* [72]. Другой метод увеличения реагирующей поверхности заключается в применении инжекторов, в которых либо газ засасывает жидкость, либо, наоборот, жидкость засасывает газ. При этом, вследствие турбулентного движения образовавшейся смеси газа с жидкостью, происходит разделение газа на мелкие пузырьки.

Карбонизация под повышенным давлением ускоряет процесс, но требует более сложной аппаратуры и дополнительных расходов на сжатие газа. Она может обеспечить лучшее использование углекислого газа, что с избытком компенсирует произведенные расходы. Однако этот метод не испытан.

Аппараты для карбонизации следует делать с большим соотношением высоты и диаметра для увеличения времени пребывания газа в жидкости.

На заводе «Свободный труд», изготовляющем свинцовые белила, углекислый газ первоначально подавали в карбонизатор по трубе, оканчивающейся внизу разветвлениями с многочисленными отверстиями. Это простейшее устройство работало неудовлетворительно вследствие того, что нижние части труб очень быстро забивались отложениями карбоната свинца, так как при прекращении подачи углекислого газа раствор попадал в трубы и оставался на их стенках, а при последующем пуске углекислого газа из раствора, попавшего в трубу, образовывался карбонат свинца, плотно оседавший на стенках труб. После неудачных попыток устранить этот недостаток различными конструктивными изменениями были установлены карбонизаторы с инжекторами, дающие возможность избегать забивки труб карбонатом свинца и вместе с тем сделать процесс карбонизации непрерывным.

Основной ацетат свинца поступает в карбонизатор *14* через циркулирующий поток, создаваемый центробежным насосом *12*. Между насосом *12* и карбонизатором *14* включен инжектор *13*. Ацетат свинца, проходя через инжектор, засасывает углекислый газ, который подводится к инжектору специальным трубопроводом под давлением 0,5—2 *атм*. В результате взаимодействия углекислого газа с основным ацетатом свинца образуется основной карбонат свинца, который выпадает из раствора. Удельный вес ацетата свинца при этом падает, так как количество ацетата в растворе уменьшается. Подачу углекислого газа и основного ацетата свинца в карбонизатор регулируют таким образом, чтобы в растворе оставалось 35—55 *г/л* $Pb(CH_3COO)_2$ и 10—25 *г/л* $Pb(OH)_2$.

В результате карбонизации содержание $Pb(OH)_2$ в растворе падает с 60 до 10 *г/л*. Таким образом, из 1 $м^3$ раствора основного ацетата свинца переходит в белила 60 — 10 = 50 *кг* $Pb(OH)_2$ или $50 \cdot 223 : 241 \approx 45$ *кг* PbO [223 — мол. вес PbO, а 241 — мол. вес $Pb(OH)_2$]. Следовательно, из 1 $м^3$ раствора основного ацетата свинца образуется 45 : 0,85 = 53 *кг* белил (0,85 — среднее содержание PbO в белилах).

Так как процесс карбонизации сопровождается сильным вспениванием, то высота карбонизатора должна быть в 5—6 раз больше диаметра.

Суспензия белил из карбонизатора *14* непрерывно поступает в уплотнитель *15*, в котором происходит также непрерывное разделение суспензии. Пульпа с содержанием 30—40% отработанного малоосновного ацетата свинца осаждается на дно, а осветленный раствор стекает в сборник *16* или непосредственно в один из реакторов *5*, если он свободен. Пульпу откачивают плунжерным насосом *17* в один из приемников *20*, обогреваемых глухим паром. Нагретую до 80° пульпу спускают в замесочную машину *23*, в ко-

торую добавляют масло. При размешивании с маслом от пульпы отделяется отработанный раствор ацетата, который сливают в приемник *22*, откуда его перекачивают центробежным насосом *21* в приемник *16* или непосредственно в один из реакторов *5*.

Вследствие того, что в описанном процессе раствор ацетата свинца находится в непрерывном круговороте, он постепенно обогащается посторонними примесями и содержание последних может превысить допустимые пределы. Присутствие железа в растворе ацетата свинца вызывает появление у белил желтого оттенка, и поэтому раствор ацетата нужно периодически очищать от железа. Способ удаления железа из ацетата свинца основан на том, что при кипячении раствора ацетата железа происходит гидролиз последнего и выпадает осадок основной соли железа. Растворы, требующие очистки, перекачивают насосом в бак, снабженный мешалкой (очистка растворов ацетата свинца от железа на схеме не показана). После нагревания раствора к нему добавляют каолин для адсорбции коллоидного золя ацетата железа. Затем раствор фильтруют через фильтрпресс и фильтрат направляют в сборник чистого раствора. Осадок на фильтрпрессе отмывают от растворимых солей свинца и затем выбрасывают. Из тех растворов, которые уже не могут быть очищены, а также из избыточных растворов малой концентрации карбонат свинца осаждают действием соды.



$$Pb(CH_3COO)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa + PbCO_3$$

Образующийся при действии соды ацетат натрия не утилизируют. Выпадающий осадок карбоната свинца используют как низкокачественный пигмент или как сырье для получения малярного сурика.

На изготовление 1 *т* белил в пасте расходуют: глета 0,877 *т*, уксусной кислоты (в пересчете на 100%-ную) 0,03 *т*, поташа 0,009 *т*, пара 3 *т*, воды 20 $м^3$ и электроэнергии 53 *квт-ч*.

По СТ 27—5905 свинцовые белила должны удовлетворять следующим техническим условиям (в пересчете на сухие):

Соединений свинца в пересчете на окись свинца PbO, %	83,5—87
Углекислого газа, %	10—12,5
Водорастворимых солей в %, не более	6,5
Металлического свинца в %, не более	0,1
Нерастворимого в азотной кислоте остатка в %, не более	0,2
Реакция водной вытяжки нейтральная	pH = 6,5—7,5
Укрывистость в $г/м^2$, не более	137
Остаток на сите с 10 000 $отв/см^2$ в %, не более	0,5
Остаток на сите с 1600 $отв/см^2$	Полное прохождение

Производство углекислого газа (углекислоты)

Заводы, вырабатывающие свинцовые белила, являются крупными потребителями углекислого газа.

В чистом виде CO_2 имеет плотность 1,53 (по отношению к воздуху). 1 $м^3$ CO_2 весит 1,98 *кг*; теплоемкость 0,2025 (при 0° и

760 *мм* рт. ст.); критическая температура +31,9°; критическое давление 77 *атм*. При нормальном давлении CO_2 в жидкой фазе существовать не может, так как при испарении его температура понижается до —78° (при 760 *мм* рт. ст.), а температура его плавления —57°. Растворимость CO_2 в воде отклоняется от закона Генри вследствие образования при растворении H_2CO_3.

Громоздкость тары (стальные баллоны) сильно затрудняет транспортировку даже жидкого CO_2, и поэтому все заводы свинцовых белил производят его на месте.

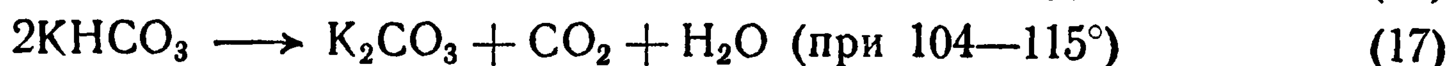
Первые заводы свинцовых белил, работавшие по методу осаждения, пользовались для осаждения белил очищенными газами, получавшимися при сжигании кокса или древесного угля. Очевидно, что содержание CO_2 в таком газе не превышало 18—20%. Некоторые заводы применяют для осаждения белил газ, содержащий 35—42% CO_2. Такой газ получается при обжиге известняка в шахтных печах. Опыт работы некоторых заводов показал, что для осаждения свинцовых белил можно применять газ с очень невысоким содержанием CO_2.

В СССР для производства свинцовых белил применяют почти чистый CO_2, который получают из очень бедных дымовых газов котельных, содержащих иногда 8—10% CO_2.

Получение чистого CO_2 по принятому в СССР методу Озуфа основано на следующих реакциях:



$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2KHCO_3 \text{ (на холоду)} \quad (16)$$

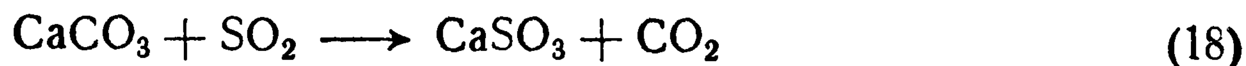


$$2KHCO_3 \longrightarrow K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \text{ (при 104—115°)} \quad (17)$$

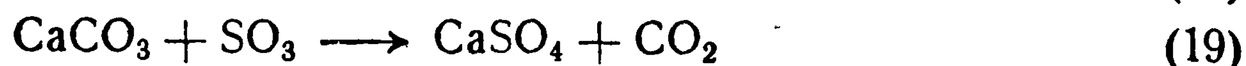
Вместо поташа можно применять соду, но при этом, вследствие меньшей растворимости $NaHCO_3$, приходится значительно увеличивать объем циркулирующих растворов и расход пара.

Принятая в СССР схема производства CO_2 приведена на рис. 85.

Дымовые газы, выделившие в борове частицы пыли, поступают в орошаемый водой скруббер *2*, заполненный наполовину известняком и наполовину коксом. В этом скруббере газы охлаждаются с 200 до 35—50° и освобождаются окончательно от пыли и SO_2. Освобождение топочных газов от SO_2 и SO_3 происходит в результате растворения этих газов в воде и последующей реакции их с известковой насадкой скруббера:



$$CaCO_3 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + CO_2 \quad (18)$$



$$CaCO_3 + SO_3 \longrightarrow CaSO_4 + CO_2 \quad (19)$$

Продвижение газов через всю систему производится вентилятором высокого давления *1*. Очищенный холодный газ проходит последовательно через два-три абсорбера *3*. Из последнего абсорбера газ выпускают в атмосферу. Навстречу газу, по принципу противотока, движется раствор поташа, который подается в абсорберы насосами *4*. При взаимодействии раствора поташа с CO_2 по

Рис. 85. Схема получения углекислого газа:

1 — вентилятор высокого давления; *2* — скруббер для очистки газа; *3* — абсорберы; *4* — насосы для подачи раствора поташа; *5* — трубчатый теплообменник; *6* — диссоциатор; *7*, *10* — холодильники; *8* — сборник раствора поташа; *9* — газгольдер; *11* — компрессор.

I — дымовые газы; *II* — вода; *III* — пар; *IV* — раствор K_2CO_3; *V* — раствор $KHCO_3$; *VI* — конденсат; *VII* — CO_2; *VIII* — конденсат из холодильника CO_2.

реакции (16) образуется бикарбонат калия. Из первого абсорбера раствор с содержанием бикарбоната не менее 50 *г/л* (обычно в растворе остается около 1/3 карбоната), подается насосом *4* через трубчатый теплообменник *5* в верхнюю часть диссоциатора *6*, служащую дефлегматором. В теплообменнике *5* холодный раствор бикарбоната калия, протекающий по трубкам холодильника, нагревается до 60—85°, а отработанный раствор из диссоциатора, поступающий в межтрубное пространство, охлаждается с 95—102° до 60—85°. В верхней части диссоциатора раствор бикарбоната, стекая по насадке, подогревается поднимающимися парами и стекает на тарелку. С тарелки он по боковой трубе поступает в нижнюю часть трубчатого подогревателя диссоциатора. Пары воды и выделившийся при нагревании бикарбоната CO_2 поднимаются в дефлегматор, откуда поступают в трубчатый холодильник *10*. Газ проходит в холодильнике между трубками, а по трубкам по принципу противотока движется охлаждающая вода. Охлажденный углекислый газ, выходящий из нижней части холодильника *10*, компрессором *11* нагнетается в карбонизаторы свинцовобелильного цеха. Для хранения резерва CO_2 и в качестве буфера служит небольшой газгольдер *9*.

Конденсат, получаемый в холодильнике *10*, обычно содержит небольшие количества поташа, увлеченного из диссоциатора *6*, и поэтому, а также для сохранения постоянства объема раствора поташа присоединяется к раствору поташа в сборнике *8*. В кипятильнике обычно разлагается только около половины бикарбоната, содержащегося в растворе. Поэтому коэффициент использования поташа составляет лишь 0,2—0,3, т. е. в реакциях (16) и (17) принимает участие только 20—30% поташа, находящегося в растворе [73].

Из диссоциатора *6* раствор проходит в межтрубное пространство теплообменника *5*, затем через охлаждаемый водой холодильник *7*. В холодильнике раствор охлаждается до 35°, т. е. до оптимальной температуры поглощения CO_2 поташом [74]. Охлажденный раствор стекает в сборник *8*, где смешивается с конденсатом из холодильника *10*, и снова возвращается в цикл.

Циркулирующий в системе раствор поташа обычно содержит K_2CO_3 180—240 *г/л*. Теоретически установка работает без затраты поташа, но практически всегда имеют место некоторые его потери из-за утечки в сальниках, фланцах и других соединениях. Небольшое количество раствора K_2CO_3 уносится газом из абсорбера *3* в виде тумана. Кроме того, часть поташа теряется из-за превращения его в K_2SO_4 вследствие недостаточно полной очистки дымовых газов от SO_2. При действии SO_2 на K_2CO_3 сначала образуется K_2SO_3, который затем окисляется в K_2SO_4. Примеси сульфатов вредны не только тем, что они понижают концентрацию K_2CO_3, но еще больше из-за значительного понижения скорости абсорбции CO_2. Аналогично влияют на скорость абсорбции CO_2 и хлориды.

НЕКАРБОНАТНЫЕ СВИНЦОВЫЕ БЕЛИЛА

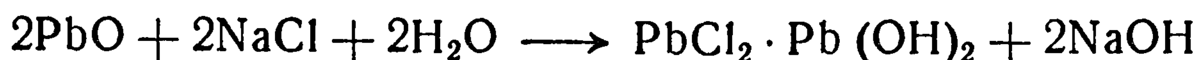
Некарбонатные белила появились сравнительно недавно и производятся в значительно меньшем количестве, чем другие белые пигменты.

Производство белил Паттисона (основного хлористого свинца) заключается в обработке хлористого свинца известковым молоком, в результате чего образуется основной хлористый свинец:



$$2PbCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2 + CaCl_2$$

По другому методу для производства основного хлористого свинца суспензию глета обрабатывают поваренной солью:



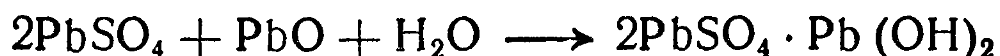
$$2PbO + 2NaCl + 2H_2O \longrightarrow PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2 + 2NaOH$$

Основной хлористый свинец производится в небольших количествах. За последние годы начало развиваться производство основного сернокислого свинца (так называемые сульфобелила, сульфоблейвейс) состава $2PbSO_4 \cdot PbO$.

Исходным сырьем для их производства является концентрат, богатый свинцовым блеском PbS. Концентрат форсункой вдувают в пламенную печь. Выходящие из печи газы охлаждают и в пыльных камерах выделяют из них более крупные частицы, главным образом шлак. Белила, состоящие из очень мелких частиц, улавливают в мешочных фильтрах.

При работе по другому способу в качестве сырья применяют металлический свинец. Расплавленные свинец и серу форсунками вдувают в пламенную печь. Дальнейшие стадии этого процесса такие же, как и в первой схеме. Белила, полученные по этому способу, значительно чище. Так как свинцовые руды обычно сопровождаются цинковыми, то получаемые из концентратов основные сернокислые белила содержат и окись цинка.

Суперайт, белый пигмент состава $2PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$, получается мокрым способом. Основным потребителем этого пигмента является аккумуляторная промышленность. По своим пигментным свойствам он может конкурировать со свинцовыми белилами. Интенсивность суперайта около 1 (по сравнению со свинцовыми белилами); укрывистость 90 *г/м*² (на сухой пигмент); маслоемкость 35—40%. Для получения суперайта сернокислый свинец и глет растирают с водой:



$$2PbSO_4 + PbO + H_2O \longrightarrow 2PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$$

Свойства суперайта зависят от качества примененных для его изготовления сернокислого свинца и глета.

Производство свинцовых белил связано с опасностью серьезного отравления рабочих, занятых на производстве, так как металлический свинец и все его соединения, растворимые в воде, желудочном соке, слюне или жирных кислотах, являются для человеческого организма сильными ядами. Эти яды попадают в организм в виде пыли или растворов через органы дыхания или пищеваре-

ния или, наконец, через кожу. Попадание свинцовых белил и глета в пищеварительный тракт представляет очень большую опасность, так как они растворимы в кислом желудочном соке и желчи, вследствие чего их действие сказывается очень быстро. Проникновение соединений свинца в кровь через легкие и кожу происходит значительно медленнее и представляет опасность при работе, главным образом, с растворимыми солями свинца или в присутствии кислот, образующих растворимые соли.

Практически следует считать ядовитыми все соединения свинца, кроме сернистого свинца. Даже очень мало растворимый в воде сернокислый свинец приобретает в желудочном соке и желчи повышенную растворимость. Опасен также и металлический свинец, так как он всегда покрыт пленкой окиси, легко растворимой в кислотах. Большую опасность представляют работы с расплавленным свинцом вследствие его способности испаряться при сравнительно низких температурах.

Характерными симптомами свинцового отравления являются серая кайма на деснах около зубов и так называемые свинцовые колики (сильные боли в нижней части живота). При соответствующем лечении выздоровление наступает в течение 2—3 недель. В результате сильного или так называемого хронического отравления, которое наступает при продолжительном систематическом отравлении небольшими дозами свинца, наступает паралич конечностей. При первых признаках отравления рабочего следует подвергнуть соответствующему лечению и снять с работы со свинцом, так как свинец выделяется из организма очень медленно. Для предупреждения свинцовых отравлений все процессы производства свинцовых белил должны быть механизированы и вся аппаратура герметизирована. Если по условиям процесса возможно, то в аппаратах необходимо поддерживать вакуум. Сухие процессы следует заменять мокрыми.

В местах неизбежного выделения пыли, например на месте упаковки, необходимо устанавливать вытяжные колпаки или заключать аппараты в особые шкафы, снабженные хорошей вытяжной вентиляцией.

Кроме перечисленных мер, следует применять и меры личной профилактики, в частности особо тщательно следить за чистотой рук и полости рта. Руки следует мыть не мылом, которое образует с соединениями свинца нерастворимые в воде свинцовые мыла, а сначала водой и затем содой. После работы надо полоскать рот и чистить зубы. Вследствие того, что свинцовые пигменты очень дисперсны и проникают через спецодежду, при уходе с работы необходимо сменять не только одежду, но и белье, которое надо стирать очень тщательно. Обязательно ежедневно после работы принимать душ.

Об опасностях свинцового отравления и мерах его предотвращения рабочие должны быть хорошо осведомлены.

Глава VII

БЕЛЫЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ВОДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Особое положение, занимаемое среди белых пигментов бланфиксом, мелом, известью и некоторыми другими, обусловлено их низким коэффициентом преломления, близким к коэффициенту преломления масла, вследствие чего эти пигменты в масляных связующих обладают очень низкой укрывистостью. Использование этих пигментов для малярных работ возможно только при условии применения в качестве пленкообразователя воды, водных растворов различных клеев или синтетических веществ. В этом случае разница показателей преломления пигмента и связующих становится достаточно большой, и пигмент приобретает укрывистость. Пигменты, относящиеся к этой группе, применяют не только в качестве пигментов, но и в значительной мере в качестве наполнителей и субстратов (активно действующие наполнители).

БЛАНФИКС

Бланфикс, или постоянная белая, представляет собою по химическому составу сернокислый барий $BaSO_4$. Его применяют в качестве наполнителя при изготовлении хороших сортов бумаги, в производстве фотобумаги, обойных красок, в качестве субстрата в производстве осажденных пигментов и реже — как наполнитель в производстве тертых белил.

Полученный искусственным путем сернокислый барий отличается от отбеленного тонкоразмолотого тяжелого шпата большей дисперсностью, более чистым белым цветом и большей укрывистостью.

Бланфикс нерастворим в кислотах и щелочах. Он кристаллизуется в ромбической системе, а при 1149° переходит в моноклиническую. Его уд. вес 4,3—4,7; показатель преломления $n_D = 1,64$.

Дисперсность бланфикса может колебаться в широких пределах; она зависит от режима технологического процесса. Повышение температуры исходных растворов и энергичное размешивание их во время реакции повышают дисперсность пигмента. Высокодисперсный бланфикс применяют для получения глянцевых сортов бумаги, грубодисперсный — для производства матовой бумаги.

Исходным сырьем для получения бланфикса служат сернистый или хлористый барий и сульфат натрия или (реже) серная кислота.

Сернистый барий для производства бланфикса применяют непосредственно или после обработки его соляной кислотой. В первом случае в качестве побочного продукта производства получается сероводород или слабый раствор сернистого натрия



$$BaS + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2S + 24{,}7 \textit{ ккал} \quad (1)$$



$$BaS + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + Na_2S + 4 \textit{ ккал} \quad (2)$$

во втором, т. е. при обработке его соляной кислотой, в качестве побочных продуктов производства образуются сероводород и слабая соляная кислота или хлористый натрий:



$$BaS + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2S + 15{,}9 \textit{ ккал} \quad (3)$$



$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl + 9 \textit{ ккал} \quad (4)$$



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl + 5{,}5 \textit{ ккал} \quad (5)$$

Из приведенных уравнений видно, что полученный пигмент необходимо тщательно отмывать от *сернистого натрия или соляной* кислоты, так как присутствие их в бланфиксе, даже в незначительных количествах, вызывает порчу машин на предприятиях, потребляющих бланфикс. Кроме того, как видно из уравнений (1) и (3), при применении в качестве сырья сернистого бария выделяется большое количество сероводорода, выпуск которого в атмосферу запрещен существующим законодательством. Поэтому сернистый барий в качестве исходного сырья для получения бланфикса в настоящее время применяют в исключительных случаях, и основным сырьем является хлористый барий.

Простейший способ получения хлористого бария заключается в обработке минерала витерита ($BaCO_3$) соляной кислотой:



$$BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Однако этот метод не представляет интереса, так как залежей витерита, пригодных для промышленных разработок, в СССР пока не обнаружено.

Принятый в СССР метод производства хлористого бария, так называемый хлоркальциевый метод, или метод Дюфло, основан на следующих реакциях:



$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO - 121{,}7 \textit{ ккал}$$



$$BaS + CaCl_2 \longrightarrow BaCl_2 + CaS + 9 \textit{ ккал}$$



$$BaSO_4 + 4C + CaCl_2 \longrightarrow BaCl_2 + CaS + 4CO - 112{,}7 \textit{ ккал}$$

Кроме хлористого бария, получаемого по хлоркальциевому методу, для производства бланфикса применяют хлористый барий, получаемый в качестве побочного продукта в производстве литопона с повышенным содержанием сернистого цинка.

Хлористый барий и сульфат натрия, применяемые для производства бланфикса, предварительно подвергают очистке.

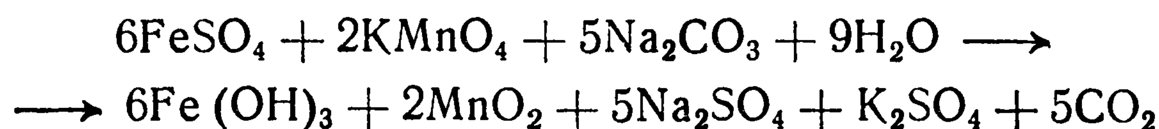
Хлористый барий, получаемый по хлоркальциевому методу или в качестве побочного продукта в производстве литопона с повышенным содержанием сернистого цинка, всегда содержит в качестве примеси сернистый барий. Очистка хлористого бария заключается в окислении содержащегося в нем сернистого бария в сернокислый барий, для чего к раствору хлористого бария добавляют небольшими количествами раствор марганцовокислого калия. В результате реакции окисления



$$8KMnO_4 + 3BaS + 4H_2O \longrightarrow 3BaSO_4 + 8MnO_2 + 8KOH$$

в осадок выпадают двуокись марганца и сернокислый барий. Их удаляют фильтрованием раствора. Конец реакции окисления определяют пробой уксуснокислым свинцом. Для определения конца реакции окисления небольшое количество раствора хлористого бария отфильтровывают в пробирку и добавляют к нему уксуснокислый свинец. При отсутствии в растворе сульфидов выпадает белый осадок хлористого свинца, при наличии в растворе хотя бы незначительного количества неокисленных сульфидов раствор окрашивается в сероватый или коричневатый цвет вследствие образования небольших количеств сернистого свинца.

Очистка раствора сульфата натрия заключается в добавке к нему небольших количеств какого-либо окислителя, например марганцовокислого калия, для окисления закисного железа в окисное, после чего добавляют для выделения гидрата окиси железа известь или соду:



$$6FeSO_4 + 2KMnO_4 + 5Na_2CO_3 + 9H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 6Fe(OH)_3 + 2MnO_2 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 5CO_2$$

Гидрат окиси железа, двуокись марганца и всплывшую на поверхность раствора грязь удаляют фильтрованием раствора.

Для производства бланфикса применяют раствор хлористого бария, содержащий 25—40 *г/л* $BaCl_2$, и раствор сульфата натрия с содержанием 500—550 *г/л* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Технологический процесс производства бланфикса зависит от требований, предъявляемых к готовому пигменту. Для получения высокодисперсного бланфикса к раствору сульфата натрия, нагретому до 55—60°, приливают при энергичном размешивании нагретый до той же температуры раствор хлористого бария в таком количестве, чтобы в полученной суспензии оставался небольшой избыток свободных ионов SO_4^{2-}. Для получения бланфикса с шелковистым блеском к сульфату натрия до приливания хлористого бария добавляют серную кислоту (60°Bé) в количестве 30—60 *г/л* получаемой суспензии бланфикса.

Для предупреждения загрязнения бланфикса смазочным маслом, которое могло бы попасть с привода мешалки, чаны для получения бланфикса оборудуют мешалками с нижним приводом. Чаны емкостью 35—40 *м*³ снабжают несколькими кранами, распо-

ложенными на разной высоте, служащими для спуска осветленной жидкости.

Через 1,5—2 часа после окончания реакции осветленную жидкость спускают в канализацию через один из кранов. За это время успевает осветлиться не менее 50% жидкости. Уплотненную суспензию после слива осветленной жидкости насосом накачивают в рамочный фильтрпресс. Фильтрация протекает легко. После заполнения фильтрпресса через него в течение 1,5 часа пропускают чистую воду для отмывки хлористого натрия. Через 1,5 часа пасту, содержащую 24—25% воды и 0,1% NaCl, выгружают и упаковывают в деревянные бочки.

Для отделения бланфикса от воды можно применять и более совершенные непрерывно действующие вакуум-фильтры с шнуровым съемом. При фильтрации суспензии, содержащей 275—300 *г/л* бланфикса, производительность фильтра составляет 150 *кг · час/м²*. Процесс производства бланфикса при применении вакуум-фильтров предусматривает отмывку бланфикса от NaCl репульпацией.

Для получения грубодисперсного бланфикса технологический процесс изменяют. В этом случае раствор хлористого бария нагревают при размешивании до 50—60°, после чего мешалку останавливают и к нагретому раствору приливают без перемешивания тонкой струей раствор сульфата натрия в таком количестве, чтобы в чане остался небольшой избыток хлористого бария. Затем при размешивании суспензии в чан вводят остальное количество сульфата, необходимое для получения суспензии с небольшим избытком свободных ионов SO_4^{2-}. После окончания реакции суспензию оставляют в покое на 18—20 час. Дальнейший ход технологического процесса не отличается от технологического процесса при получении высокодисперсного бланфикса.

Готовый продукт по ТУ должен содержать влаги не более 24—25% и хлористых солей в пересчете на NaCl не более 0,1%.

ИЗВЕСТЬ

Известь получают обжигом известняков при температуре 1000—1200°. Известняки относятся к числу широко распространенных минералов; они встречаются в самых различных районах Союза. Известняки обычно содержат примеси глинистых веществ.

При обжиге известняки выделяют углекислый газ и превращаются в известь. Разложение протекает по реакции:



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 - 16{,}3 \text{ ккал}$$

Для обжига известняков применяют печи различных конструкций. Наиболее широко распространены в промышленности шахтные печи.

При замешивании с водой известь гасится и превращается в гидрат окиси кальция:



$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 14{,}9 \text{ ккал}$$

Гашение извести сопровождается, как это видно из приведенного уравнения, выделением большого количества тепла. Ожоги, полученные при гашении извести, относятся к разряду тяжелых.

При хранении на воздухе известь гасится за счет влаги, содержащейся в воздухе. Куски извести при этом рассыпаются в мелкий порошок, называемый пушонкой.

Кроме воды, известь поглощает из воздуха углекислый газ, превращаясь при этом в углекислую известь:



$$CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + 17{,}4 \text{ ккал}$$

Жженую известь, замешанную с водой, используют в строительном деле в качестве вяжущего материала; как пигмент ее применяют в меньшем количестве. Известь, служащая для малярных целей, не должна содержать железа.

Известь, взмученную в воде, применяют в качестве краски для работ по штукатурке и цементу. Смешивать известь можно только с такими пигментами, которые стойки к действию щелочной среды.

МЕЛ

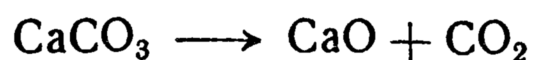
Мел в природе встречается в виде залежей и по химическому составу представляет углекислую известь ($CaCO_3$). Он состоит из микроскопических раковин корненожек и других микроскопических организмов. В СССР имеются очень большие залежи мела в районе г. Белгорода.

Добытый из залежей мел обычно содержит посторонние примеси, преимущественно песок. На заводы мел поступает для отделения этих примесей, а также для измельчения. Очистку мела от примесей производят отмучиванием. Перед отмучиванием мел измельчают на бегунах или в шаровых мельницах.

Измельченный мел в больших чанах взмучивают в воде. Из полученной суспензии мел постепенно осаждается на дно чана, причем в первую очередь осаждаются наиболее тяжелые частицы, т. е. крупные частицы мела и песок. Через некоторое время неосевший мел (плавленый) сливают в другой чан. Во втором чане осаждаются частицы более легкие, т. е. более мелкие, чем в первом чане. Через определенное время неосевший мел сливают в третий чан. Таким образом, в каждом последующем чане получается все более мелкий осадок. Такое отмучивание позволяет получить мел различной степени дисперсности. Мел, осевший на дно чанов, отделяют фильтрацией от воды и высушивают.

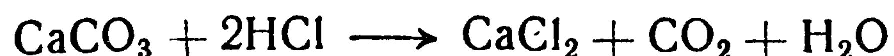
Хорошо отмученный мел представляет собой тонкий порошок чисто-белого цвета. Его применяют в качестве дешевого пигмента для клеевых покрасок. При затирании с маслом мел приобретает грязноватый оттенок и плохо укрывает, так как его коэффициент преломления (1,6) очень близок к коэффициенту преломления масла (1,479).

При нагревании до 1000° мел разлагается с выделением углекислого газа:



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Хорошо отмученный мел должен полностью растворяться в кислотах (соляной, азотной, но не серной):



$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Мел должен содержать: $CaCO_3$ не менее 98,5%, водорастворимых солей не более 0,5%.

Литература к главам III—VII

1. Техническая энциклопедия, т. 25, стр. 731.
2. Я. Герасимов, А. Крестовников, Химическая термодинамика в цветной металлургии, Металлургиздат, 1933—1934, ч. I, стр. 95; ч. II, стр. 102; ч. III, стр. 313.
3. А. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1955, стр. 179.
4. Я. Герасимов, А. Крестовников, Химическая термодинамика в цветной металлургии, Металлургиздат, 1933, ч. I, стр. 76.
5. J. Bellier, Revue General du cautchouc, **23**, № 6 (1946).
6. Paint Manufacture, **18**, № 11 (1948).
7. В. Мостович, Сборник трудов, ОНТИ, 1936.

7а. Ф. Лоскутов, Металлургия цинка, Металлургиздат, 1945.

8. Я. Липкес, Титан и его применение в технике, Оборонгиз, 1945.
9. Taggart, Bear, J. Appl. Chem., **5**, 643 (1955).
10. A. Jacobsen, Ind. Eng. Chem., **41**, 523 (1949).
11. W. Weyel, T. Förland, Ind. Eng. Chem., **42**, 257 (1950).
12. C. Goodive, Kitchener, Trans. Farad. Soc., **33**, 340 (1937); **34**, 570, 902 (1938).
13. Г. Sacawa, J. Soc. Chem. Ind., Japan, **41**, 27 (1938).
14. A. Hixon, I. Stetkewiez, Ind Eng. Chem., **32**, 1009 (1940); англ. пат. 471397; фр. пат. 813785.
15. Б. Богуславская, О. Оттомановская, ЖОХ, **3**, 673 (1940).
16. А. Памфилов, ЖОХ, **19**, 1443 (1949).
17. E. Hayek, Engelrecht, Monatsh., **80**, 640 (1949).
18. Glatzel, Ber., **9**, 1829 (1876).
19. Rosenheim, Z. anorg. Chem., **26**, 239 (1901).
20. Герм. пат. 123860, 1901: фр. пат. 624944, 1927; пат. США 1783689, 1930.
21. Н. Деменев, А. Шарова, В. Полякова, ДАН СССР, 87, 751 (1952).
22. Е. Богоявленский, Б. Богуславская, За лакокрасочную индустрию, № 3 (1934).
23. N. Parravano, B. Cagliotі, Gazz. chim. ital., **64**, 429 и 703 (1934).
24. A. Hixon, V. Plechner, Ind. Eng. Chem., **25**, 262 (1933); **37**, 678 (1945).
25. Н. Золотов, Отчет НИИЛК, 1938.
26. Мекленбург, пат. США 1758528, 1930.
27. Блюменфельд, пат. США 1504672; англ. пат. 275672.
28. Czanderna, Clifford, König, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5407 (1957).
29. Schreder, Z. Kristall., **67**, 485 (1933). N. Milligan, K. Weiser. J. Phys. Chem., **40**, 1095, 1102 (1939).
30. Czanderna, Ramachandra Rao, König, Trans. Farad. Soc., **54**, 427 (1958).
31. И. Малышев, П. Пантелеев, А. Пэк, Титаномагнетитовые месторождения Урала, Изд. АН СССР, вып. 1, 1935; вып. 2, 1936; И. Малышев, Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд, 1957; П. Пантелеев, Минеральное сырье; № 10, 12 (1934).
32. Пат. США 2476453, 1949.

33. Э. Бонштедт, Титанит, Изд. АН СССР, 1934.
34. Э. Бонштедт, Перовскит, Изд. АН СССР, 1935.
35. И. Рискин, Т. Великославинская, С. Шайкевич, Отчет ГИПИ-4, 1949.
36. Пат. США 2342483; 2452390; 2479637; 2486465; 2486572; англ. пат. 546283; 549120.
37. И. Рискин, Т. Великославинская, Отчет ГИПИ-4, 1953.
38. Bennet, Woodholl, Oil Colour Trade J., **104**, 798 (1943); Tinsley, J. Oil Colour Chem. Assoc., **32**, 232 (1947); пат. США 2253551; 2275856; 2333943; англ. пат. 553135.
39. В. Тищенко, Я. Песин, А. Кострак, С. Фрейдлин, ЖПХ, **5**, 605 (1932).
40. М. Штерн, ЖПХ, **II**, 1149 (1938).
41. И. Рискин, Р. Зотова, Отчеты ГИПИ-4, 1948—1951 гг.
42. И. Рискин, Т. Великославинская, Отчет ГИПИ-4, 1952.
43. И. Рискин, Р. Зотова, авт. свид. 76893; 92951; 93079.
44. И. Рискин, Т. Великославинская, Отчет ГИПИ-4, 1951 и 1953 гг.
45. Г. Лучинский, Четыреххлористый титан, Оборонгиз, 1939.
46. Я. Гуревич, Изучение химических, физико-химических и малярных свойств литопона, Техн. бюллетень Литопонного завода им. Воровского, № 4—5 (1934).
47. В. Шульц, ЖХП, **2**, 26 (1932).
48. Б. Голынкин, диссертация, ЛХТИ, 1938.
49. И. Сапгир, Б. Давидовская, ЖХП, **3**, 44 (1932).
50. E. Terres, K. Brückner, Z. Electrochem., № 1/2, Bd. 26,1 (1926).
51. Д. Менделеев, Основы химии, изд. VIII, 1948, стр. 64.
52. Н. Юшкевич, П. Спиридонов, Минеральное сырье, № 5, 374 (1926); № 12, 803 (1927).
53. П. Лукьянов, Производство серной кислоты методом контактного окисления, Гостехиздат, 1922, стр. 389.
54. В. Прахов, Т. Беляков, А. Любимцев, Производство литопона, Химтеорет, 1926, стр. 62.
55. А. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1955, стр. 516.
56. E. Baecker, Lithopone, Stuttgart, 1957, стр. 39.
57. Пат. ГДР 74591.
58. В. Земляницын, А. Добровольский, ЖПХ, 219—220 (1928).
59. Ch. Coffignier, Couleurs et peintures, 1928, стр. 225.
60. Е. Иваничева, К. Комиссарова, ЖОХ, 2848 (1937).
61. M. Centnerszwer, A. Folik, A. Awerbuch, Z. phys. Chem. **115**, 29 (1925).
62. В. Воробьев, Основные методы производства свинцовых белил, 1928.
63. Л. Левин, Свинцовый глет, сурик и белила, Госхимтехиздат, 1932.
64. G. Hurst, Manual of Painters, Colours, Oils and Varnisches, London, 1913.
65. Г. Вагнер, Красочные пигменты, Химтеорет, 1935.
66. Церр, Рюбенкампф, Руководство по производству минеральных красок, т. I, Госхимтехиздат, 1932.
67. А. Дринберг, Техника зарубежной лакокрасочной промышленности, Химтеорет, 1938.
68. F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, т. II, 1932.
69. А. Памфилов, Е. Иваничева, ЖПХ, 1157 (1935).
70. В. Ерин, Бюллетень по обмену опытом в лакокрасочной промышленности, 1938, стр. 9—10.
71. А. Памфилов, В. Иофинов, ЖПХ, **10**, 803 (1927).
72. Л. Шабалин, С. Крылов, В. Оборин, ЖХП, **1**, 10 (1939).
73. Фармаковская, Ферштуд, Бюлл. № 1, НИТО з-да «Свободный труд», 1934.
74. М. Рабинович, Ж. физ. и общей химии, **VIII**, 518 (1926).

СЕРЫЕ И ЧЕРНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Глава VIII

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ

АЛЮМИНИЕВАЯ ПУДРА

За последние десятилетия очень большое значение в качестве пигментов приобрели металлические и, в частности, алюминиевые порошки и пудры, получаемые тонким измельчением соответствующих металлов. Разница между порошками и пудрами заключается в форме их частиц: порошки состоят из частиц шарообразных или неправильной формы, а пудры — из частиц, имеющих форму плоских чешуек.

Начало производства пудр относится к XVIII в. Первоначально процесс их изготовления заключался в истирании фольги на ручных мельницах с последующим просеиванием полученного продукта через сито.

Состав, свойства и области применения

Алюминиевая пудра имеет серебристо-серый цвет, который тем ближе к цвету металлического серебра, чем меньше примесей в металле, из которого изготовлена пудра. Пудра, изготовленная из алюминия, содержащего даже небольшое количество примесей, особенно меди и кремнекислоты, имеет синеватый оттенок. Уд. вес алюминиевой пудры 2,54—2,55; ее насыпной вес 0,6 и укрывистость 10 *г/м*^{2}.

Диаметр чешуек алюминиевой пудры 50—100 μ, толщина 0,1—1,75 μ. Чешуйчатые частицы алюминиевой пудры обладают способностью всплывать в лакокрасочной пленке и располагаться параллельно ее поверхности, образуя как бы сплошную металлическую поверхность. Это свойство пудры называется *листованием*.

Листование алюминиевой пудры в значительной степени зависит от состава связующего и природы жировой пленки, покрывающей ее чешуйки (см. ниже, стр. 276). В настоящее время установлено, что в лакокрасочных материалах, содержащих растворители ароматического ряда, в частности бензол, частицы пудры всплывают

лучше, чем в лакокрасочных материалах с растворителями жирного ряда, и что из различных веществ, применяемых для создания на поверхности чешуек жировой пленки, лучшее всплывание чешуек вызывает парафин.

Для определения способности к листованию навеску пудры 1,5 *г* помещают в пробирку и тщательно размешивают с 10 *мл* лака. Лак представляет собой 25% раствор кумароновой смолы в скипидаре. После размешивания пудры с лаком в пробирку погружают шпатель, представляющий собою полированную стальную пластинку длиной 100—130 *мм*, шириной 10—12 *мм* и толщиной 0,5—1 *мм*. Через 10 сек. шпатель медленно вынимают из лака и подвешивают в вертикальном положении. Погруженная в лак поверхность шпателя при этом оказывается покрытой слоем алюминиевой пудры. На нижней части шпателя этот слой имеет характер сплошного покрытия; на некотором расстоянии от нижнего конца на поверхности покрытия имеются трещины. Отношение длины участка шпателя, покрытого сплошным слоем пудры, к общей глубине его погружения, выраженное в процентах, и характеризует способность пудры к всплыванию или листованию.

Таким образом, способность к всплыванию можно выразить формулой:

$$\text{Способность к всплыванию} = \frac{h \cdot 100}{H}$$

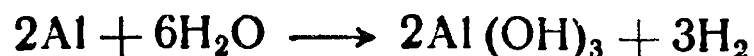
где h — высота слоя, покрытого сплошным слоем алюминия; H — глубина погружения шпателя.

Чем выше способность алюминиевой пудры к всплыванию, тем выше ее пигментные свойства.

Свойство алюминиевой пудры всплывать на поверхность пленки и образовывать при этом сплошную пленку можно характеризовать также и другим показателем — *покрытой поверхностью воды* (П.П.В.), т. е поверхностью воды, на которой можно создать сплошное покрытие определенным количеством (1 *г*) алюминиевой пудры. Для определения покрытой поверхности воды применяют стеклянный прямоугольный сосуд размером 200 × 500 × 50 *мм* с ровными краями. Поперек сосуда кладут две пластинки зеркального стекла шириной 20—30 *мм*. Края сосуда и стеклянные пластинки покрывают тонким слоем парафина. В сосуд наливают воду в таком количестве, чтобы ее уровень был заметно выше краев сосуда. Затем на поверхность воды, ограниченную пластинками, насыпают возможно равномернее 0,1 *г* алюминиевой пудры. Передвигая пластинки, добиваются, чтобы вся поверхность воды, ограниченная пластинками, была покрыта ровным сплошным слоем пудры без трещин и складок. При определении покрытой площади расчет ведут на 1 *г* пудры. Чем больше эта поверхность, тем выше качество пудры.

Алюминиевая пудра растворяется в кислотах и щелочах, и поэтому ее следует применять только с нейтральными связующими;

с водой она реагирует даже при нормальной температуре с выделением водорода:



$$2Al + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

В сухом виде алюминиевую пудру можно сохранять продолжительное время, но краска, содержащая в качестве пигмента алюминиевую пудру, при хранении загустевает и приобретает серый цвет. Поэтому пудра доставляется потребителям в сухом виде или в виде паст, состоящих из пудры, замешанной с растворителем. Вводить пудру в пленкообразователь следует только перед употреблением краски.

Под влиянием кислорода воздуха частицы пудры окисляются с поверхности, причем образующийся на поверхности чешуек слой окиси алюминия предохраняет их от дальнейшего окисления. В результате окисления чешуйки пудры теряют блеск. Для предупреждения окисления частицы пудры покрывают в процессе производства тонким слоем вещества, не окисляющегося на воздухе, например парафином.

Область применения металлических порошков и пудр очень обширна и непрерывно расширяется. Так, металлические порошки широко используются в производстве термитных порошков, для производства прессованных металлических деталей, безмасляных подшипников, как замена сплавов металлов, не смешивающихся в расплавленном состоянии, и т. д.

Медные и алюминиевые пудры находят широкое применение в качестве пигментов. Так называемые медные бронзы изготовляют измельчением различных медных сплавов и применяют преимущественно в качестве декоративных пигментов и для имитации позолоты. Алюминиевыми пудрами для декоративных целей пользуются реже. Однако исключительные защитные свойства покрасок, содержащих в качестве пигмента алюминиевые пудры, вызвали их широкое распространение.

Высокие пигментные свойства алюминиевой пудры обусловлены ее способностью к листованию и непроницаемостью для световых, ультрафиолетовых и инфракрасных тепловых лучей.

Располагаясь на поверхности лакокрасочной пленки, частицы алюминиевой пудры зеркально отражают падающие на пленку видимые и ультрафиолетовые лучи и таким образом замедляют старение пленки, обусловленное действием этих лучей.

Вследствие специфической формы частиц алюминиевая пудра располагается на поверхности лакокрасочной пленки плотным слоем, в котором отдельные частицы разделены очень небольшим извилистым пространством. Это затрудняет проникновение корродирующих агентов сквозь лакокрасочную пленку к поверхности металла. Поэтому защитное действие лакокрасочного покрытия, пигментированного алюминиевой пудрой, продолжается значительно дольше, чем в случае применения любого другого пигмента.

Вследствие способности алюминиевой пудры отражать тепловые лучи ее широко используют для окраски железнодорожных цистерн, нефтяных баков, вагонов-холодильников и других предметов, которые нужно предохранить от нагревания солнечными лучами. Насколько окраска алюминиевой пудрой может быть в этом случае полезной, можно судить по тому, что на железных дорогах удалось снизить на 10° температуру внутри вагонов-холодильников благодаря окраске их крыш алюминиевой пудрой. Окраска алюминиевой пудрой железнодорожных цистерн для перевозки бензина и бензохранилищ позволяет сильно снизить потери бензина, обусловленные нагреванием цистерн и хранилищ солнечными лучами.

Способность отражать тепловые лучи делает алюминиевую пудру незаменимым пигментом в красках для покрытия матерчатых оболочек дирижаблей и аэростатов. Применение алюминиевой пудры для этих целей имеет особое значение вследствие большого коэффициента расширения газов.

Алюминиевая пудра применяется также и в качестве декоративного пигмента; в этом случае ее иногда окрашивают в различные цвета органическими красителями.

Серьезным недостатком алюминиевой пудры является ее способность взрываться в смеси с воздухом во время производства. Исследование причин взрывов привело к предположению, что они заключаются в накоплении на отдельных частицах пудры статического электричества, в результате чего при сближении частиц между ними может проскочить искра. Для предупреждения искрообразования рекомендовалось увеличить загрузку измельчающей аппаратуры. Однако полностью изжить пожары и взрывы таким образом не удалось. Из практики известно, что взрывы могут произойти в случаях, когда нельзя предполагать наличие статического электричества, как, например, при загрузке бездействовавшей аппаратуры, при пересыпке пудры и т. д. Причины взрывоопасности пудры кроются, по-видимому, в большом количестве тепла, выделяемом при окислении металлического алюминия [1]:



$$2Al + 1{,}5\,O_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 380{,}2 \text{ ккал}$$

Количество тепла, выделяющегося при окислении 1 *г* алюминия, составляет 380 200 : 54 = 7040 *кал*. Если предположить, что из 100 *г* алюминия окислится случайно только 1 *г*, т. е. 1%, и учесть, что теплоемкость алюминия $c = 0{,}22$ *кал*, то температура 100 *г* алюминия в результате окисления 1% повысится на 320°. Действительно

$$7040 = 0{,}22 \cdot 100x$$

откуда $x = \frac{7040}{22} = 320$.

Такого повышения температуры достаточно, чтобы окисление за счет кислорода воздуха прошло моментально по всей массе. Количество выделяющегося при этом тепла выражается очень

большими величинами. Так, при окислении 100 *г* алюминия выделяются 7040 · 100 = 704 000 *кал* = 704 *ккал*. Элементарным расчетом можно показать, что так как окисле́ние протекает почти мгновенно, то развивающаяся при этом мощность измеряется сотнями тысяч лошадиных сил. Такое самоокисление алюминия может иметь место только в том случае, если в атмосфере, в которой находится пудра, содержится не менее 6% кислорода. При меньшем содержании кислорода пудра не взрывается. В целях предупреждения самоокисления пудру во время изготовления покрывают тончайшим слоем парафина, который препятствует проникновению кислорода к поверхности алюминия и таким образом уменьшает опасность взрыва и пожара.

Технологический процесс

Технологический процесс производства алюминиевой пудры очень прост и сводится к ряду механических операций, целью которых является придание частицам пудры специфической формы чешуек. Весь процесс состоит из измельчения металла (рис. 86) и полировки частиц, полученных при дроблении металла.

В качестве сырья для производства пудры применяют обрезки фольги или тонкораспыленный металл. Для получения

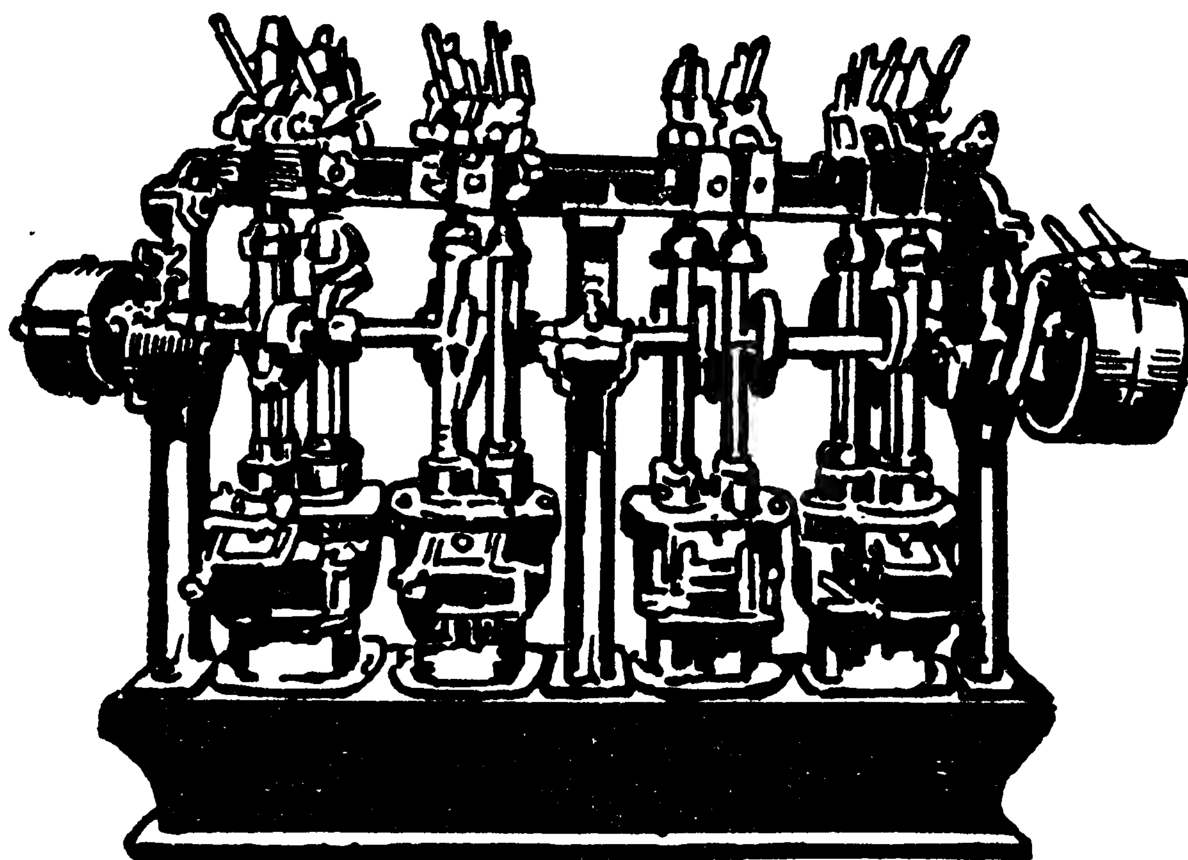


Рис. 86. Ступы для измельчения фольги.

распыленного металла расплавленный металл подвергают пульверизации при помощи инертного газа, освобожденного от последних следов кислорода. Распыленные частицы расплавленного металла сразу затвердевают и падают на дно стального цилиндра, в котором производится разделение частиц пудры по их величине; крупные частицы возвращаются обратно для измельчения, а мелкая фракция идет на полировку.

Полировку, как наиболее взрывоопасную операцию, обычно выносят в отдельное помещение. Полировочные аппараты состоят из стального барабана, в котором вращаются щетки, укрепленные на оси барабана. Процесс полировки продолжается 6—7 час. Отполированный продукт ссыпают в герметически закрытые бидоны, в которых он остывает.

Остывшую пудру ссыпают в хранилища, где ее выдерживают 20—30 дней, после чего выпускают в продажу. Такое выдерживание (по невыясненным причинам) повышает качество пудры.

Количество парафина, которое вводят в пудру в различных стадиях производства, колеблется в пределах 0,8—2%.

ЦИНКОВАЯ ПЫЛЬ

Цинковая пыль представляет собою тонкий бархатисто-серый порошок. Она содержит до 95% металлического цинка и проходит почти полностью через сито с 16 900 *отв/см*^{2}.

Значение цинковой пыли как пигмента определяется применением ее для изготовления так называемых *протекторных покрытий*. Протекторные покрытия (грунты и краски) содержат в качестве пигмента большое количество цинковой пыли, доходящее до 90—95% от веса сухой пленки. Такие покрытия, по литературным данным, довольно надежно предупреждают коррозию стали. Их защитное действие объясняется образованием при попадании в пленку влаги электропары, работающей по схеме цинк|влага|сталь|цинк. В этой электропаре цинк является анодом, а сталь — катодом, и поэтому цинк переходит в ионное состояние — корродирует, а сталь не корродирует. Ионы цинка, отлагаясь на поверхности стального катода, образуют пленку металлического цинка, дополнительно предохраняющую сталь от коррозии. В результате этого процесса сталь как бы подвергается холодной оцинковке.

Цинковая пыль в качестве пигмента применяется в протекторных грунтах для окраски судов, в серой протекторной краске для окраски мостов и других аналогичных сооружений, подвергающихся атмосферным воздействиям.

Цинковая пыль получается быстрым охлаждением цинковых паров, образующихся при дистилляции металла.

Глава IX

САЖА И ЧЕРНИ

САЖА

Начало применения черных углеродсодержащих пигментов относится ко временам глубокой древности. Об использовании черных пигментов для письма известно уже из египетских папирусов, относящихся к XVI в. до н. э. Действительными изобретателями способов получения сажи следует считать китайцев и японцев, применявших ее раньше других народов. Для получения сажи китайцы сжигали древесное, сезамовое и другие масла под фарфоровым конусом и три — четыре раза в час пером сметали осевшую на конус сажу. В Китае сажу применяли для изготовления туши для письма и с этой целью ее растирали с рыбьим клеем. По свидетельству Плиния и Витрувия, из Китая и Японии применение туши перешло в Грецию и Рим.

По данным Щавинского [2], применение сажи для письма было известно в древнем Риме уже до начала н. э. По его же данным в древней Руси сажу для письма применяли еще в XV в. В памятниках русской письменности, относящихся к этой эпохе, упоминается о применении «копченых чернил». В начале того же XV в. в Западной Европе сажу начали применять для изготовления типографских красок, в связи с чем ее производство начало быстро развиваться. Однако бурный рост производства сажи относится к концу XIX в., когда было найдено, что введение сажи в резину значительно повышает прочность последней. С этого времени резиновая промышленность становится основным потребителем сажи, мировое производство которой достигает в настоящее время 800 000 *т* в год.

В дореволюционной России производством сажи занималось небольшое число мелких кустарных предприятий в северных районах страны. В качестве сырья эти сажекоптильни применяли пни, смолу, бересту и подобные материалы. Количество сажи, вырабатываемой этими предприятиями, было ничтожно малым, а качество — низким. Сажу удовлетворительного качества в России выпускал единственный небольшой завод, построенный в 1870 г. под Петербургом инженером Бегровым по собственному проекту. Количества сажи, выпускаемой этим заводом, было совершенно недо-

статочно для покрытия потребности страны, и поэтому большие количества сажи импортировались, в первую очередь из США. В настоящее время потребность Советского Союза во всех сортах сажи удовлетворяется рядом сажевых заводов, построенных уже в советское время.

Состав, свойства и области применения

В промышленности применяются сажи различного качества, которое в конечном счете зависит от исходного сырья, метода производства и колеблется в широких пределах.

Общепринятой классификации и номенклатуры различных видов сажи не существует. По принятой в СССР номенклатуре, в основу которой положены исходное сырье и метод производства, сажи, получаемые сжиганием твердых органических веществ, называются *пламенными;* сажи, получаемые сжиганием жидких веществ, в зависимости от конструкции горелки, — *ламповыми* или *форсуночными;* сажи, получаемые сжиганием газообразных продуктов, в зависимости от конструкции установки для сжигания газа, — *газовыми канальными* или *газовыми печными.* Сажи, получаемые разложением природного газа при высокой температуре без доступа воздуха, называются *термическими,* а получаемые сжиганием ацетилена — *ацетиленовыми.*

Качество сажи определяется ее физическими и химическими свойствами и, в первую очередь, дисперсностью (величиной первичных частиц) и химическими свойствами поверхности частиц (величиной pH ее водной вытяжки). Оказывает влияние на качество сажи и характер вторичных структур, которые образуются из первичных частиц.

По величине частиц сажа занимает особое место среди пигментов. Ее частицы значительно меньше частиц всех остальных пигментов и близки по размерам к коллоидным. Определение размеров частиц сажи стало возможно только в последние годы в результате разработки методов измерения удельной поверхности частиц при помощи адсорбции. По удельной поверхности частиц можно вычислить и их размеры. Под электронным микроскопом можно непосредственно определять размеры частиц сажи.

Величина частиц сажи колеблется в широких пределах от 10 до 600 mμ. Наиболее дисперсной является газовая канальная сажа, состоящая из частиц диаметром 10—40 mμ, ламповая сажа состоит из частиц диаметром 120—180 mμ. Газовая термическая сажа состоит из частиц еще более крупных — 280—320 mμ [3]. Из этих данных следует, что величина частиц сажи широко колеблется не только при переходе от одного вида сажи к другому, но и в пределах каждого отдельного вида.

Величина первичных частиц сажи оказывает большое влияние на ее важнейшие свойства: цвет, интенсивность и маслоемкость. С уменьшением диаметра частиц черный цвет сажи приобретает более глубокий оттенок, а интенсивность ее увеличивается. Однако у сажи, в отличие от других пигментов, такая зависимость существует только для частиц величиной до 25 mμ; дальнейшее уменьшение диаметра частиц сажи вызывает медленное падение ее интенсивности. Падение интенсивности сажи при величине частиц ниже 25 mμ по данным одних исследователей происходит из-за полупрозрачности таких мелких частиц, а по данным других исследователей — из-за того, что такие частицы плохо диспергируются.

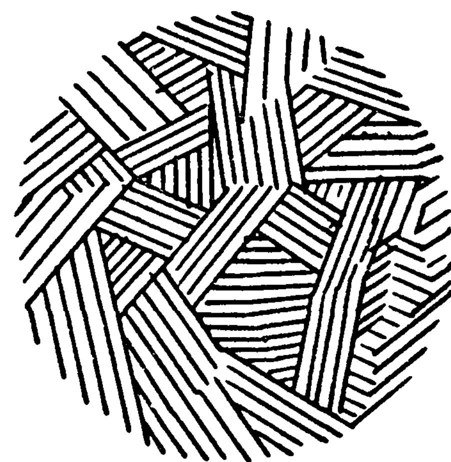


Рис. 87. Схема строения первичной частицы сажи из кристаллитов.

От размеров первичных частиц зависит и величина их поверхности, а именно: уменьшение размеров первичных частиц сопровождается увеличением их суммарной поверхности. Так, например, суммарная поверхность частиц 1 *г* сажи при диаметре частиц 275 mμ составляет 10 $м^2$, при диаметре частиц 80 mμ — 40 $м^2$ и при диаметре частиц 10 mμ — 290 $м^2$. Так как маслоемкость сажи, частицы которой не имеют пор, зависит только от суммарной поверхности частиц, то с уменьшением размеров частиц сажи ее маслоемкость увеличивается. Маслоемкость сажи, состоящей из крупных первичных частиц, например термической, равна 50—80, для ламповой она повышается до 100—120, для газовой сажи маслоемкость увеличивается до 200, а для ацетиленовой — до 250 и выше. От величины первичных частиц зависит также способность сажи диспергироваться: чем меньше размеры частиц сажи, тем хуже она диспергируется.

Частицы сажи имеют, как правило, форму сферическую или близкую к ней. Частицы неправильной формы с неправильными участками поверхности встречаются редко; они являются, по-видимому, продуктами разрушения вторичных образований.

Рентгеноструктурный анализ различных типов саж показывает, что частицы сажи, независимо от их размера, состоят из мельчайших первичных кристаллов — кристаллитов (рис. 87). Каждый кристаллит состоит из 3—5 плоских, расположенных параллельно кристаллических решеток углерода (рис. 88), и только в кристаллитах ацетиленовой сажи число плоских кристаллических решеток доходит до 7—8. Расстояние между слоями кристаллических решеток составляет 6,7 Å. В каждом слое атомы углерода расположены в углах правильных шестиугольников на расстоянии один от другого, равном 1,42 Å. Три валентности каждого углерода направлены к соседним атомам углерода, лежащим в той же плоскости, а четвертая направлена к параллельной плоскости. Кристаллиты,

составляющие частицу сажи, расположены в ней совершенно беспорядочно и вместе с тем компактно. Число кристаллитов, составляющих частицу высокодисперсной сажи (канальной), доходит до 10 000, а в саже менее дисперсной (например, термической) число кристаллитов доходит до нескольких миллионов. Каждый кристаллит состоит из 100—200 атомов углерода [4].

Качество сажи определяется не только величиной ее частиц, но и химическими свойствами их поверхности. Если сажу нагревать в тигле при температуре 950—970°, то происходит падение веса сажи, которое долгое время объясняли, по аналогии с углями, выделением летучих веществ. В последнее время было установлено, что падение веса сажи при прокаливании является следствием процессов, протекающих на поверхности сажевых частиц. Сущность этих процессов заключается в том, что во время образования сажевой частицы на ее поверхности адсорбируется кислород, который, вступая в химическую реакцию с поверхностными атомами углерода, образует сложные комплексы состава C_xO_y. Образованием таких комплексов и объясняется трудность удаления из сажи адсорбированного ею кислорода. При нагревании сажи примерно до 1000° часть образовавшихся комплексов разрушается, а освободившийся кислород выделяется в виде CO и в виде значительно меньшего количества CO_2, в результате чего и падает вес сажи. Присутствие на поверхности сажевых частиц комплексов C_xO_y оказывает большое влияние на свойства сажи.

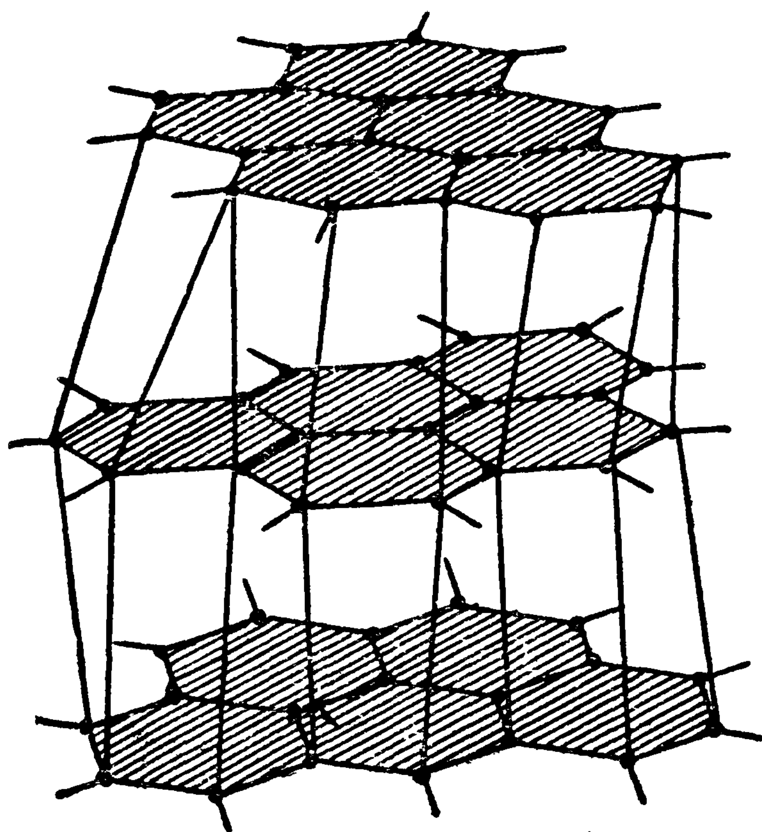


Рис. 88. Строение кристаллита сажи.

Если приготовить пасту из 1 вес. ч. сажи и 2—6 вес. ч. воды, то величина pH такой пасты будет зависеть от наличия и количества на частицах сажи комплексов C_xO_y. Так как комплексы C_xO_y обладают кислотными свойствами, то в их присутствии величина pH пасты опускается ниже 6, и тем ниже, чем больше содержится комплексов в саже. Так, например, у пасты, изготовленной из канальной сажи, содержащей 4,5—6,1% летучих (комплексов C_xO_y), значение pH составляло 3,6—4,6; после прокаливания этой сажи количество летучих падало до 0,4%, а значение pH повышалось до 10 [5]. Сажи с большим содержанием комплексов C_xO_y по величине pH их водной пасты являются как бы кислыми. В тех случаях, когда количество комплексов на поверхности сажевых частиц невелико, величина pH сажевой пасты определяется уже не

комплексами, а солями, переходящими в раствор с поверхности сажевых частиц. Соли щелочных и щелочноземельных металлов появляются на поверхности сажевых частиц в результате испарения воды, которая вбрызгивается в поток сажевых частиц для их охлаждения. Переход этих солей в раствор вызывает повышение величины pH до 9 и даже 11. Такие сажи являются как бы щелочными.

Комплексы C_xO_y, находясь на поверхности сажевых частиц, действуют на сажу как диспергатор: они вызывают быстрое диспергирование и смачивание сажи пленкообразователями. Улучшая диспергирование сажи, комплексы C_xO_y тем самым углубляют ее тон.

Все виды сажи обладают адсорбционной способностью, хотя и в разной степени. Величина адсорбционной способности сажи характеризует ее активность. Она зависит от величины поверхности частиц и от поверхностных химических явлений.

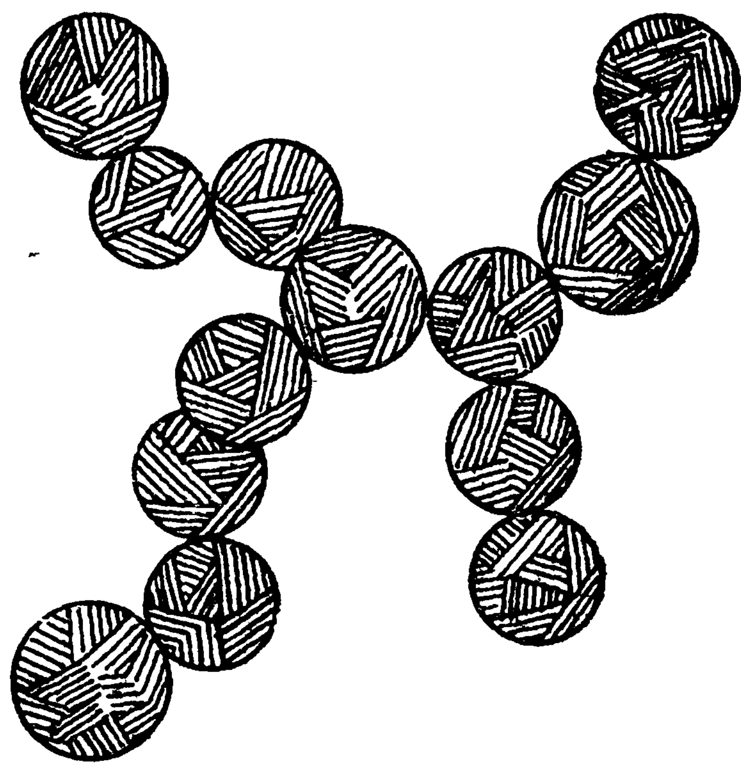


Рис. 89. Вторичная структура, образовавшаяся из сажевых частиц.

Сажи с малой величиной pH их водной пасты, содержащие большое количество C_xO_y, обладают сильной адсорбцией и могут адсорбировать из раствора находящиеся в нем растворенные вещества. Такие сажи, например ламповые, адсорбируют из краски растворенные в ней соли сиккативных металлов, и поэтому краски, приготовленные на таких сажах, сохнут очень медленно, если в них не ввести повышенное количество сиккатива.

Повышенное количество комплексов C_xO_y в саже (низкое значение pH ее водной пасты) является одним из условий получения покрытий с сильным блеском и лакокрасочных материалов, вязкость которых при хранении или не изменяется совсем или изменяется незначительно.

На качество сажи оказывает влияние также и структура вторичных образований. Исследования показывают, что частицы сажи обладают склонностью к образованию более или менее разветвленных, очень прочных цепочек (рис. 89). Образование цепочек происходит в результате соприкосновения соседних частиц не в одной точке, а по общей для них поверхности соприкосновения. Природа сил, скрепляющих отдельные сажевые частицы в прочные цепочки, пока не установлена. Если разветвленные цепочки соединяются между собой, то образуется более сложная сетеобразная структура. Усложнение структуры вторичных агрегатов вызывает увеличение адсорбции масла, а следовательно, и увеличение маслоемкости,

Основной составной частью сажи является углерод, количество которого колеблется в различных видах сажи от 94,0 до 99,9%. Кроме углерода, в состав сажи входят кислород, водород и различное количество минеральных веществ. Кислород и водород присутствуют в саже вследствие адсорбции их частицами сажи из продуктов сгорания сырья. Присутствие в саже минеральных примесей и их количество объясняются характером технологического процесса. В канальную сажу минеральные вещества попадают в виде окалины, образующейся на металлических поверхностях, на которых осаждается сажа. В другие виды сажи минеральные вещества попадают в результате испарения воды, вбрызгиваемой в поток сажевых частиц для их охлаждения. В последнем случае минеральные вещества осаждаются тонким слоем на поверхности сажевых частиц и могут, как было указано, оказывать влияние на величину pH водной сажевой пасты, повышая ее до 9 и выше.

В табл. 29 приведен в качестве примера состав некоторых видов сажи [6].

ТАБЛИЦА 29

Сажа	Содержание, %			
	углерода	водорода	кислорода	минеральных веществ (золы)
Газовая канальная специальная для полиграфической промышленности	88,55	0,86	10,53	0,06
Газовая канальная специальная для лакокрасочной промышленности	93,71	0,70	5,49	0,10
Газовая канальная	94,44—95,16	0,55—0,93	4,29—4,73	0,01—0,09
Газовая печная	99,08—99,54	0,31—0,46	0,12—0,65	0,25
Газовая термическая	99,65	0,27	0,08	0,01
Форсуночная	98,07	0,47	0,82	0,64
Ламповая	97,80	0,47	1,70	0,03
Ацетиленовая	99,88	0,06	0,01	0,05

Вследствие своего химического состава сажа обладает высокой стойкостью к действию кислот, щелочей, а также к влиянию света, высоких и низких температур.

Истинный удельный вес (так называют удельный вес различных видов сажи после удаления из них адсорбированных газов) колеблется от 1,6 для пламенной сажи до 2,0 для газовой и зависит от температуры получения сажи: чем эта температура выше, тем больше удельный вес сажи. Насыпной вес сажи в зависимости от ее сорта колеблется в пределах 100—500 *г/л*.

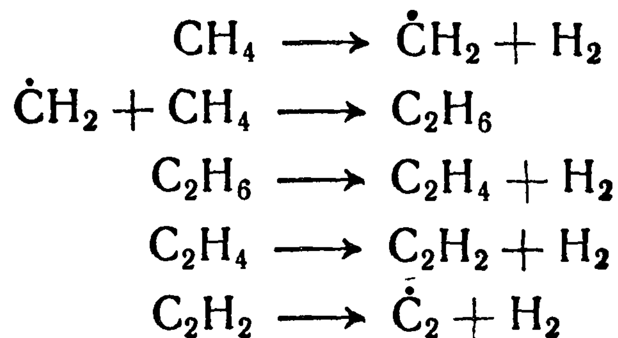
Благодаря высокой укрывистости, интенсивности, светостойкости и инертности сажа является наиболее распространенным чер-

ным пигментом. Она широко применяется в лакокрасочной промышленности для производства черных красок и эмалей, но значительно бо́льшие количества ее используются в полиграфической промышленности в различных видах красок для печати: типографских, литографских и др. Много сажи требуется электротехнической промышленности для производства щеток и углей в дуговых лампах. Но основным потребителем сажи в настоящее время является резиновая промышленность, использующая свыше 80% мирового производства сажи. Такое большое потребление сажи резиновой промышленностью объясняется способностью сажи при введении в резиновые смеси значительно увеличивать прочность резины. Так, если сопротивление на разрыв вулканизованного натурального каучука равно 200 *кг/см²*, то при введении на 100 вес. ч. каучука 35 вес. ч. сажи эта величина повышается до 300 *кг/см²*. Влияние сажи на прочность синтетических каучуков еще больше: резина из бутадиенстирольного каучука имеет сопротивление на разрыв 14 *кг/см²*, а при содержании на 100 вес. ч. каучука 50 вес. ч. сажи эта величина возрастет до 210—220 *кг/см²*.

Химические основы производства

Производство сажи основано на процессах неполного сгорания или термического распада органических веществ. Горение и сажеобразование изучались в большом числе работ, но до сих пор полностью не исследованы, так как образование сажи — сложное явление, состоящее из ряда параллельно идущих процессов: термического распада углеводородов, сгорания их частиц и т. п.

По современным воззрениям, при сгорании углеводородов в зоне горения под влиянием высокой температуры происходит последовательное отщепление водорода от частиц углеводородов, в результате чего выделяется углерод. Схему такого процесса для простейшего углеводорода — метана — можно представить в следующем виде:



$$CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_2 + H_2$$
$$\dot{C}H_2 + CH_4 \longrightarrow C_2H_6$$
$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$$
$$C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2 + H_2$$
$$C_2H_2 \longrightarrow \dot{C}_2 + H_2$$

Первым этапом этого процесса является распадение молекулы метана на водород и радикал метилен. При столкновении метилена с молекулой метана образуется под влиянием высокой температуры этан. Последовательное отщепление от этана молекул водорода приводит сначала к образованию этилена, а затем и ацетилена. Ацетилен под воздействием высокой температуры распадается на молекулу водорода и радикал C_2. В результате столкновений радикалов C_2 образуются элементарные шестигранники

плоской сажевой решетки; 3—5 параллельно расположенных плоских решеток образуют, как было указано выше, кристаллит, являющийся элементом, из которого построена сажевая частица.

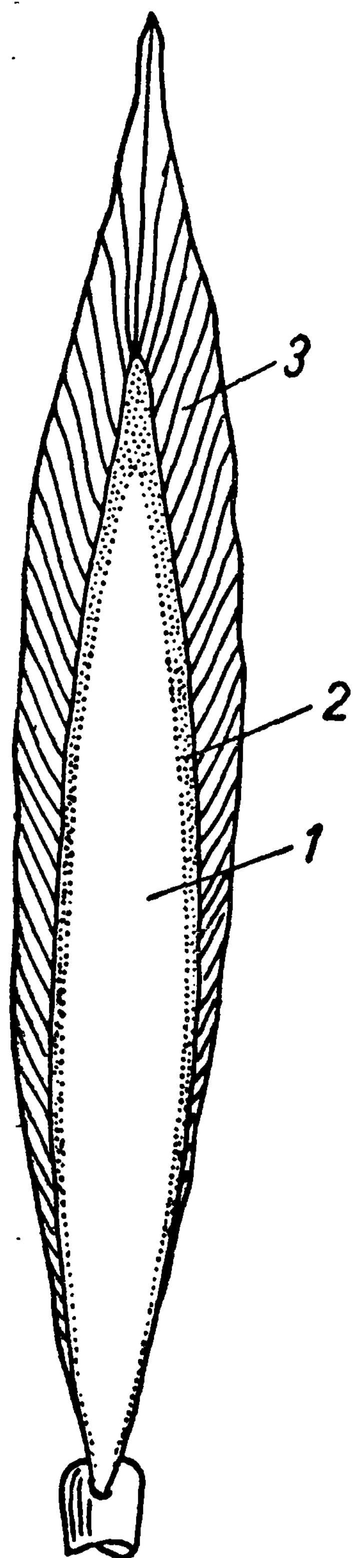


Рис. 90. Схема светящегося пламени:

1 — зона, содержащая газообразное сжигаемое вещество; *2* — зона образования сажевых частиц; *3* — зона образования газообразных продуктов горения.

По другим воззрениям, элементарные шестигранники сажевой решетки образуются в результате дегидрирования многоядерных ароматических соединений, образовавшихся в зоне горения в результате полимеризации ацетилена под влиянием высокой температуры.

Основным процессом производства сажи является сжигание органических природных газов или таких жидких и — реже — твердых органических веществ, которые при нагревании испаряются или разлагаются с выделением газообразных продуктов. При сжигании этих веществ образуется пламя, которое может быть несветящимся или светящимся. Несветящееся пламя образуется при сгорании веществ, в молекуле которых содержится относительно большое количество кислорода и небольшое количество углерода. В этом случае количество кислорода в зоне горения оказывается достаточным для окисления всего или почти всего углерода. Такие вещества для производства сажи непригодны. Светящееся пламя образуется при сгорании веществ, в молекуле которых содержится относительно много углерода и мало кислорода или кислород отсутствует совсем.

На рис. 90 показана схема светящегося пламени. В нем можно ясно различить три зоны. Во внутренней темной зоне *1* сжигаемое вещество испаряется или переходит в газообразное состояние. Температура в этой зоне невелика. В средней зоне *2* образовавшиеся пары под воздействием развивающейся в результате горения высокой температуры, доходящей до 1350°, подвергаются термическому распаду с выделением свободного углерода. Выделившиеся частицы углерода раскаляются и делают пламя светящимся. При попадании в наружную зону *3* раскаленные частицы углерода встречаются с диффундирующими в эту зону молекулами кислорода и окисляются до CO_2; в наружной зоне создается высокая температура. Вследствие сгорания в наружной зоне раскаленных частиц углерода она не светится. Если раскаленные частицы углерода вывести из средней зоны и быстро охладить или если ограничить приток кислорода к пламени так, чтобы частицы углерода в наружной зоне не окислялись, то углерод выделяется в виде сажи.

При свободном доступе воздуха к наружной зоне водород и углерод, образовавшиеся в средней зоне, окисляются. В первую очередь окисляется водород:



$$H_2 + O \longrightarrow H_2O + 68{,}5 \text{ ккал}$$

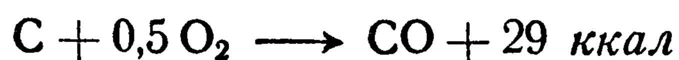
Для сгорания 1 *кг* водорода нужно 8 *кг* кислорода, а если принять, что в воздухе содержится 25% кислорода и что 1 $м^3$ воздуха весит 1,293 *кг*, то нужно 8 : 25 × 100 = 32 *кг*, или 25,5 $м^3$ воздуха (при 0° и 760 *мм* рт. ст.).

Сгорание углерода происходит при достаточном количестве кислорода по реакции



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 96{,}7 \text{ ккал}$$

а при недостатке кислорода по реакции:



$$C + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow CO + 29 \text{ ккал}$$

Для полного сгорания 1 *кг* углерода нужно 32 : 12 = 2,75 *кг* кислорода, что составляет 11 *кг*, или 8,5 $м^3$, воздуха (при 0° и 760 *мм* рт. ст.). Для сжигания углерода до CO нужно вдвое меньше воздуха, т. е. на 1 *кг* углерода — 4,25 $м^3$ воздуха. При еще меньшем количестве воздуха сгорает только часть углерода, а часть выделяется в виде частиц сажи, уносимых из пламени продуктами горения.

Технологический процесс

Вследствие применения для производства сажи различных видов жидкого и газообразного сырья, а также вследствие предъявления к каждому виду сажи других требований — единого технологического процесса получения различных видов сажи не существует. Среди большого числа технологических процессов, применяемых для производства различных видов сажи, многие не совпадают друг с другом в существенных деталях. Поэтому ниже приводятся только технологические схемы производства наиболее употребительных видов сажи.

Сажи ламповая и форсуночная

В качестве сырья для производства ламповой и форсуночной саж применяют продукты, являющиеся отходами пиролиза нефти и коксования углей. Из таких продуктов для производства сажи применяют: зеленое масло, коксовый отгон, антраценовое масло, технический антрацен и некоторые другие.

Зеленое масло применяют для производства сажи чаще других видов жидкого сырья. Его получают разгонкой смолы, образующейся при пиролизе нефтепродуктов. Зеленое масло является фракцией, кипящей от 175 до 360°. Смола, полученная пиролизом керосиновой и соляровой фракций, дает наибольший выход

зеленого масла (до 42%). Зеленое масло представляет собою зеленовато-бурую жидкость уд. веса 0,93—0,96, содержащую большое количество ароматических углеводородов.

Коксовый отгон получается ректификацией жидких продуктов, выделяющихся при коксовании тяжелых нефтяных продуктов.

Наиболее важные свойства зеленого масла и коксового отгона приведены в табл. 30 [3].

ТАБЛИЦА 30

Показатели	Зеленое масло	Коксовый отгон
Удельный вес	0,93—0,96	0,85—0,90
Вязкость, $°E_{20}$	1,0—1,05	1,0—1,05
Температура вспышки, °C	70—80	70—80
Температура воспламенения, °C	90—100	90—100
Температура начала кипения, °C	150	150
Отгоняется, %:		
до 200°	10	—
до 250°	50	24
до 350°	Не менее 95	Не менее 95
Остаток после разгонки, %	5,0	5,0
Элементарный состав, %:		
углерод	87—90	86
водород	9—12	10
кислород	0,5—2	1
азот	0,5—2	2
сера	Следы	Следы
Содержание воды, %	»	»
Коксуемость, %	0,3—0,75	0,3—0,75
Содержание углеводородов, %:		
ароматические	65—85	35—50
парафины	10—5	40—30
олефины	10—5	15—12
нафтены	10—5	10—8

Антраценовое масло получается из коксовой смолы, образующейся при коксовании углей наряду с коксом и газом. Для получения антраценового масла из смолы отгоняют так называемую антраценовую фракцию, кипящую в пределах 270—360°. При охлаждении этой фракции из нее выделяется кристаллический сырой антрацен. Его отделяют фильтрацией; остающаяся жидкая фаза представляет собою антраценовое масло — жидкость зеленовато-бурого цвета, известную на сажевых заводах под названием *каменноугольного масла для производства сажи.* Антраценовое масло, широко применяемое для производства сажи, состоит из антрацена, фенантрена, карбазола, пирена, фенолов и ряда других веществ.

Важнейшие свойства антраценового масла и технического антрацена приведены в табл. 31 [3].

ТАБЛИЦА 31

Показатели	Антраценовое масло	Технический антрацен
Состояние при 20°	Жидкость	Твердое вещество
Удельный вес	1,08—1,1	1,1
Плотность паров по отношению к воздуху при 20°	6,8	6,3
Вязкость, $°E_{20}$	7,3	—
Температура плавления, °С	—	140—160
Скрытая теплота кипения, *ккал/кг*	80—95	75—80
Температура вспышки, °С	140	150
Температура начала кипения, °С	180	270
Отгоняется, %:		
до 210°	5	—
до 250°	25	—
до 360°	82	80
Элементарный состав, %:		
углерод	87—90	87—90
водород	6	8
кислород	5	3
азот	2	2
Содержание воды, %	Не более 1,5	Не более 2,5

Сырье, поступающее в цех в железнодорожных цистернах, самотеком сливается в приемный бак *1* (рис. 91), установленный для облегчения слива и уменьшения опасности пожара в земле. Для удаления из сырья случайных механических примесей и воды его перекачивают для отстаивания поршневым насосом *2* в железный резервуар-отстойник *3*. Отстаивание продолжается в зависимости от количества и характера примесей от 15 до 50 дней. Отстоявшееся сырье из отстойника отбирают на производство через штуцер, вмонтированный на некотором расстоянии от дна, чтобы предупредить попадание отстоявшихся примесей в сырье, подаваемое в цех.

Из отстойника *3* сырье поршневым насосом *4* подают в питательный бак *5*, находящийся в цехе, а из питательного бака оно самотеком поступает в уравнительный бачок *6*, в котором автоматически поддерживается постоянный уровень. Из уравнительного бачка сырье поступает по трубе с патрубками к чашам или форсункам, смонтированным в круглой печи *7*. Продукты сгорания сырья во всех чашах или форсунках поступают в боров *8*.

Разрежение в борове создается дымососом *10* и поддерживается в пределах 5 — 15 *мм* вод. ст. Газы, поступающие в боров, имеют температуру 1000 — 1200°; при правильном течении процесса они

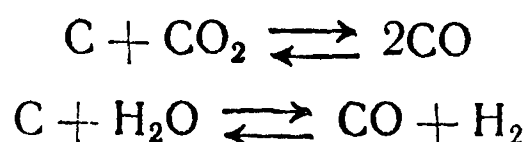
Рис. 91. Схема получения ламповой сажи:

1 — приемный бак; 2, 4 — поршневые насосы; 3 — отстойник; 5 — питательный бак; 6 — уравнительный бачок; 7 — печь; 8 — боров; 9 — холодильник; 10 — дымосос; 11, 12 — электрофильтры; 13 — вентилятор; 14 — циклон; 15 — бункеры; 16 — упаковочные машины; 17 — запасной бак.
I — сырье; II — саже-газовая смесь; III — воздух; IV — саже-воздушная смесь.

содержат: CO_2 4—6%, CO 3—4%, CH_4 0,75—1,5%, H_2 12—15% и O_2 1—2%. Подачу воздуха к горящему сырью следует регулировать с таким расчетом, чтобы количество кислорода в продуктах сгорания не превышало 2%; при бóльшем содержании кислорода возникает опасность сильных взрывов, так как в продуктах сгорания содержатся водород и углеводороды.

Из борова *8* саже-газовая смесь дымососом *10* направляется на установку для улавливания сажи *11—14*. До дымососа продукты сгорания проходят холодильник *9*, в котором саже-газовая смесь охлаждается до 300°. Охлаждение производится водяной рубашкой, окружающей холодильник, и форсунками, вбрызгивающими в сажевую смесь распыленную воду. Количество вбрызгиваемой воды должно обеспечить влажность саже-газовой смеси не ниже 40—45% и охладить ее до 300°. Охлаждение и увлажнение саже-газовой смеси необходимо, чтобы уменьшить до минимума образование в ней водорода и окиси углерода, которые могут быть причиной сильных взрывов.

Водород и окись углерода образуются в саже-газовой смеси в результате обратимых реакций



$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$$

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$$

которые при температуре выше 1000° идут слева направо. Охлаждение саже-газовой смеси до 300° останавливает эти реакции и таким образом уменьшает опасность взрыва. Охлаждение саже-газовой смеси до 300° необходимо также и потому, что при более высокой ее температуре осложняется работа транспортирующих сажу устройств.

Охлажденная и увлажненная саже-газовая смесь дымососом *10* подается на систему электрофильтров *11—12* для выделения из нее сажи. Система электрофильтров состоит из двух последовательно включенных групп, каждая из которых состоит из нескольких работающих параллельно электрофильтров. Саже-газовая смесь подается в нижнюю часть первой группы электрофильтров *11*, проходит ее снизу вверх, освобождается при этом от значительной части сажи, после чего из верхней части первой группы электрофильтров по трубопроводу поступает в нижнюю часть второй группы. При движении саже-газовой смеси во второй группе электрофильтров *12* она освобождается от остатков сажи, после чего газ выбрасывается в атмосферу. Давление, создаваемое дымососом *10*, держится в первой группе электрофильтров в пределах 5—20 *мм* вод. ст. и во второй — в пределах 3—12 *мм* вод. ст.; температура в первой группе электрофильтров держится на уровне 170—300°, во второй 150—250°. При повышении температуры в каком-нибудь из электрофильтров сверх 300° его во избежание взрыва выключают для охлаждения.

При прохождении саже-газовой смеси между электродами электрофильтра частицы сажи приобретают отрицательный заряд и осаждаются на положительных электродах, с которых сажа падает в бункеры под влиянием собственного веса и в результате встряхивания положительных электродов специальным механизмом.

Осаждение сажи на изоляторах, где подвешены электроды, может вызвать короткое замыкание. Для предупреждения накопления сажи на изоляторах во время работы электрофильтров их обдувают не реже двух раз в смену. На это время электрофильтр выключают.

Сажу из бункеров электрофильтров с помощью пневматического транспортера направляют в циклон *14*, в котором сажа выделяется из воздуха. Транспортировка осуществляется вентилятором *13*, который воздухом засасывает сажу в циклон, а очищенный от сажи воздух из циклона возвращает в бункеры.

Сажа из циклона *14* ссыпается в бункеры *15*, которые питают упаковочные машины *16*, пакующие сажу в мешки.

Пуск производства следует производить в строго определенном порядке, нарушение которого может повести к сильным взрывам. Начинается пуск с обдувки изоляторов электрофильтров, после чего подается напряжение не выше 80—100 *в* на первичную обмотку трансформатора электрофильтров и включаются электрофильтры. Затем включают для продувки печи дымосос и после него форсунки, подающие воду в холодильник. Начать подачу сырья в печь можно не ранее чем после пятиминутной ее продувки. Продувку печи следует производить тщательно для удаления из нее и борова случайно оставшихся водорода и углеводородов, которые могут быть причиной взрывов. Подачу сырья в печь увеличивают постепенно. При понижении содержания кислорода в продуктах сгорания до 2% напряжение на первичной обмотке трансформатора увеличивают до нормального, т. е. до 150—180 *в*.

В случае аварии, например остановки дымососа, перерыва подачи электроэнергии и т. п., сырье из уравнительного бачка *6* спускают в бак *17*, из которого затем насосом *4* перекачивают в отстойник *3*.

Производства ламповой и форсуночной сажи различаются между собой в основном только конструкцией печи для сжигания жидкого сырья.

В производстве ламповой сажи наиболее распространены различного рода кольцевые печи, оборудованные чугунными чашами, на которых сжигается сырье. Чаша для сжигания жидкого сырья (рис. 92) имеет диаметр 0,7—0,8 *м* и отливается вместе с трубкой, по которой в чашу поступает сырье. Количество чаш в одной печи зависит от ее размера и может доходить в больших печах до 20. Разрез кольцевой печи показан на рис. 93. В такой печи сырье поступает во все чаши *1*, по одной трубе с патрубками, идущей от уравнительного бачка вокруг печи, вследствие чего

сырье во всех чашах находится на одинаковом и постоянном уровне. Образующаяся саже-газовая смесь от всех чаш по боровкам 4 поступает в коллектор 6, а из него по борову 7 идет в холодильник. Воздух, необходимый для горения сырья, поступает по каналу 2 под чашу 1; при этом он несколько охлаждает чашу, а сам нагревается. Сгорание части сырья в чаше сопровождается

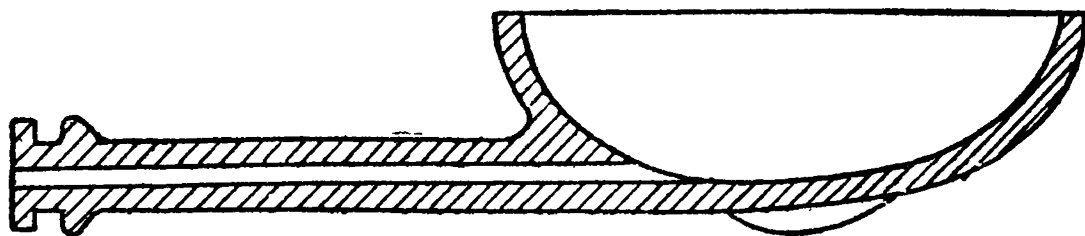


Рис. 92. Чугунная чаша для получения ламповой сажи.

выделением большого количества тепла, которое вызывает термический распад остального сырья, испаряющегося под влиянием высокой температуры. В результате термического распада часть углерода образует кокс, отлагающийся на краях чаши. Этот кокс через отверстие 8 сбрасывают в находящуюся за чашей камеру 3, в которой происходит медленное его сгорание.

Процесс термического распада испарившегося из чаши сырья продолжается 5—6 сек. Он начинается непосредственно над чашей,

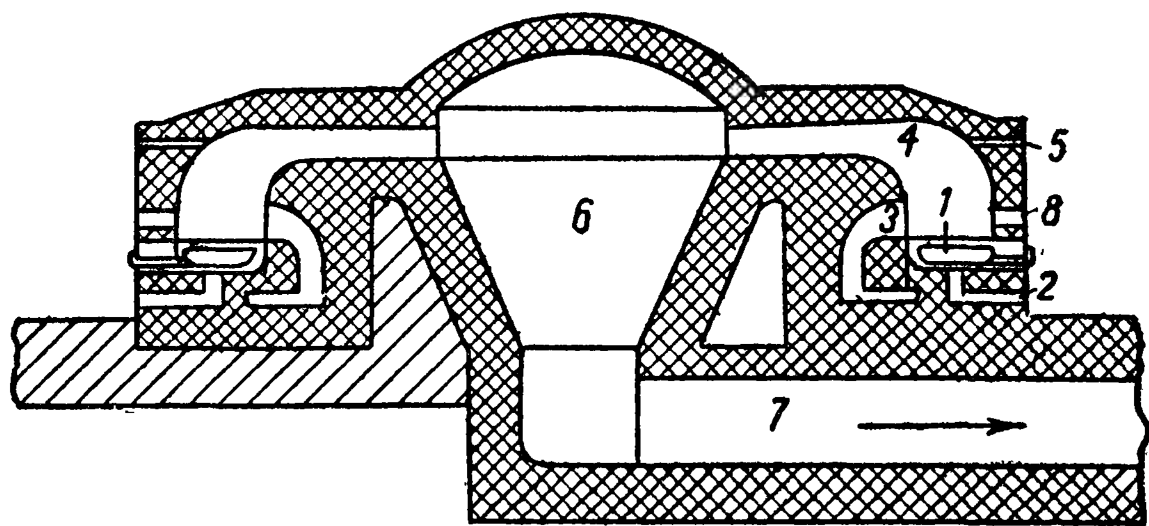


Рис. 93. Разрез кольцевой печи для получения ламповой сажи:

1 — чаша; *2* — поддувальный канал; *3* — камера для дожигания кокса; *4* — боровок; *5* — штуцер; *6* — коллектор; *7* — боров; *8* — отверстие для съема кокса.

продолжается в боровке и коллекторе и заканчивается в борове, температура в котором держится на уровне 1100—1200°. Чтобы предупредить оседание образовавшейся сажи в боровке, скорость движения газов в нем поддерживают на уровне 15—16 *м/сек*.

Выход сажи зависит от количества воздуха, подаваемого к месту горения сырья: чем это количество меньше, тем выход сажи больше. Однако для такой зависимости существует предел: при снижении количества воздуха ниже определенного температура в зоне горения начинает падать, термический распад испарившегося

сырья сокращается, и оно адсорбируется сажевыми частицами. В этом случае видимый выход сажи не уменьшается, так как сажа пропитывается сконденсировавшимися погонами, но она получается маслянистой и низкого качества. Чаша с зеркалом горения 0,5 $м^2$ дает в час около 60 *кг* сажи. Выход сажи зависит также и от характера исходного сырья: при работе на наиболее часто применяемом зеленом масле выход сажи составляет 50—60%.

Наряду с кольцевыми печами для производства ламповой сажи применяют, хотя и значительно реже, печи с расположением чаш в один ряд. В этом случае образовавшаяся сажа осаждается в камере, примыкающей непосредственно к печи. Схема установки с расположением чаш в один ряд приведена на рис. 94. Саже-газовая смесь, образующаяся в результате горения сырья в чашах, по железному, футерованному огнеупорным кирпичом каналу попадает из топочного пространства в камеру *2*, которая служит для выделения сажи из саже-газовой смеси. Вследствие резкого увеличения сечения пути, по которому движется саже-газовая смесь, скорость ее сильно падает и наиболее крупные частицы сажи осаждаются в начале камеры. Саже-газовая смесь, движущаяся вдоль камеры, встречает ряд поперечных перегородок и часто меняет свое направление. Частицы сажи, ударяясь о перегородки, теряют скорость и осаждаются. Пройдя первый этаж, газы через люк *3* идут во второй этаж, где проходят такой же путь. Газы, освобожденные от значительного количества сажи, направляются в трубу *4*, либо во вторую такую же камеру, либо, наконец, на электрофильтры для улавливания сажи, не осевшей в первой камере.

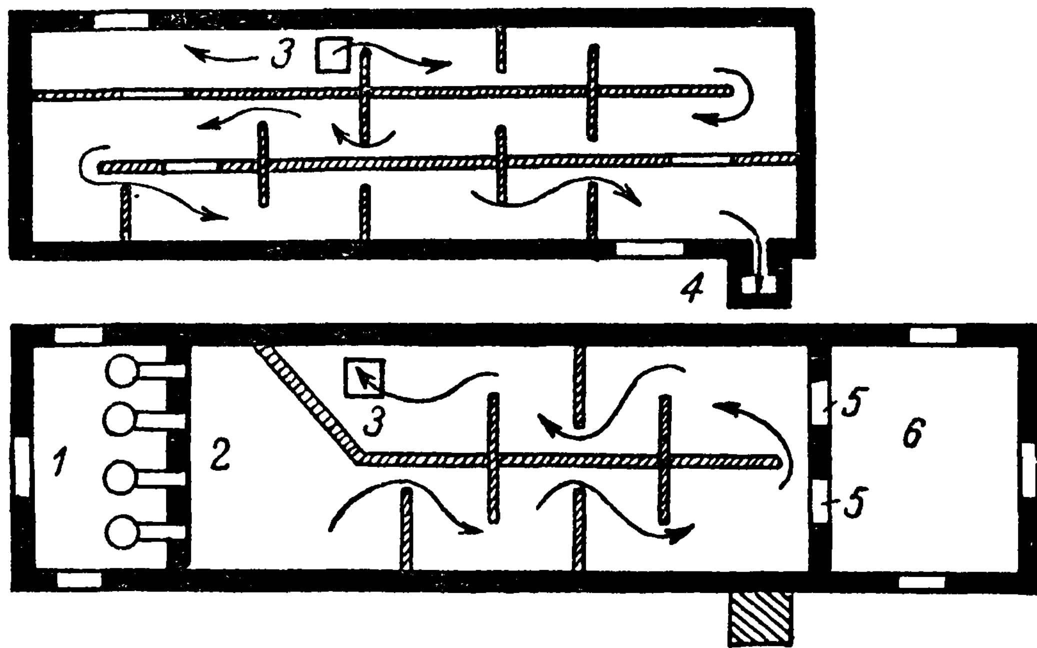


Рис. 94. Схема установки для получения ламповой сажи с расположением чаш в один ряд:

1 — топочное пространство; *2* — сажеосадительная камера; *3* — люк; *4* — дымовая труба; *5* — двери; *6* — упаковочное помещение.

Для извлечения сажи из камер установку периодически останавливают и камеры охлаждают. Рабочие, войдя в камеру, сметают сажу к двери *5*, через которую сажу выгребают в упаковочное помещение *6*. Сажу, осевшую в верхнем этаже, сбрасывают вниз через люк *3*. Очистка камеры от осевшей в ней сажи должна быть произведена возможно быстрее, чтобы не охладились сильно стены камеры. Сильное охлаждение стен камеры может повести к конденсации на них водяных паров, которые всегда содержатся в продуктах горения органических веществ в результате сгорания

водорода. Водяные пары, сконденсировавшиеся на стенках камеры, попадая в сажу, увлажняют ее и делают непригодной для употребления. Камера для осаждения сажи должна иметь во избежание засасывания воздуха плотную кладку без щелей. Присутствие воздуха в камере может повести к сильным взрывам, так как воздух с продуктами неполного сгорания органических веществ (водород, окись углерода, углеводороды) может давать взрывчатые смеси. Внутренняя поверхность стен камеры должна быть по возможности гладкой. Лучше всего их покрывать гладко затертой цементной штукатуркой.

Чтобы стены камеры не страдали от случайных небольших взрывов, камера должна быть снабжена несколькими взрывными окнами. Взрывные окна верхнего этажа представляют отверстия в крыше камеры, закрытые свободно лежащими, плотно пригнанными плитами из любого материала. Образовавшиеся при взрыве газы своим давлением поднимают эти плиты, газ выходит из камеры, после чего плиты под влиянием собственного веса по направляющим становятся на место. В нижнем этаже взрывные окна делают в стенах. Эти окна закрываются ставнями, прикрепленными на петлях сверху. В нормальном положении ставни закрывают окна. В случае взрыва давлением образовавшихся газов ставни отбрасываются и газ выходит наружу, после чего ставни под влиянием собственного веса становятся на место.

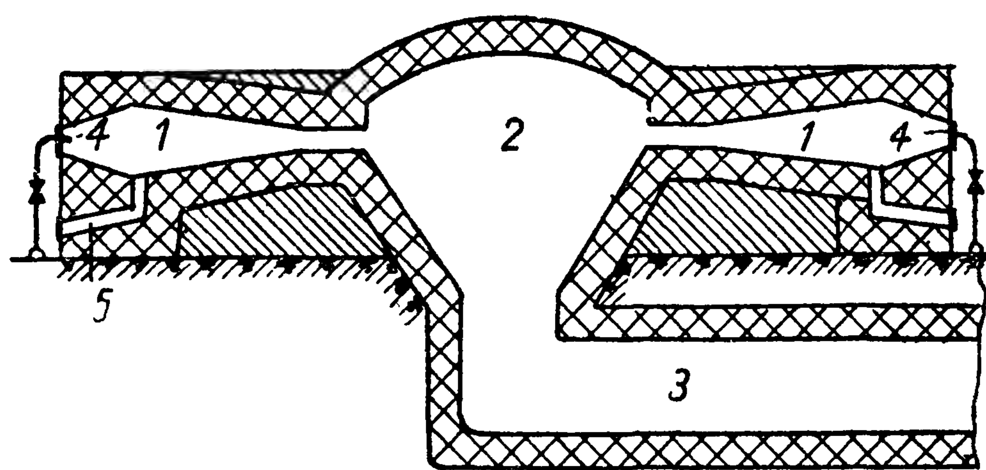


Рис. 95. Разрез кольцевой печи для получения форсуночной сажи:

1 — боровок; 2 — коллектор; 3 — боров; 4 — форсунка; 5 — воздушный канал.

Собирание сажи, осевшей в камере, связано каждый раз с остановкой производства. Пуск же установки после чистки камер сопряжен с опасностью взрыва, вследствие присутствия в камере воздуха, попавшего туда во время удаления сажи.

В настоящее время и для таких печей удалось создать непрерывный процесс, аналогичный описанному для кольцевых печей.

Технологическая схема производства форсуночной сажи не отличается от описанной. Разница между этими схемами — только в аппаратурном оформлении, она сводится к замене уравнительного бачка насосом, подающим сырье в форсунки под давлением, и к изменению конструкции топки, в которой сжигается сырье. Топка форсуночной кольцевой печи имеет форму двух усеченных конусов, сложенных основаниями (рис. 95). Воздух, необходимый для горения сырья, поступает в топку через специальный канал или трубу, вмонтированную в дверцу топки. На части трубы,

выходящей наружу, имеются отверстия, через которые воздух засасывается в топку. Изменением величины открытия этих отверстий можно регулировать подачу воздуха в топку.

Газовая сажа

В качестве сырья для производства газовой сажи могут быть использованы различные виды органических газообразных веществ, но основным, наиболее распространенным видом сырья является природный газ, добываемый или из нефтяных скважин или из специальных скважин газовых месторождений.

В СССР большое количество природного газа добывается в районах г. Баку, Западной Украины, Средней Волги, г. Майкопа и др.

Основной составной частью природного газа является метан. В качестве примесей природный газ содержит низшие углеводороды метанового ряда: этан, пропан, бутан и др., а также азот и газы, содержащие серу.

Присутствие в природном газе гомологов метана повышает выход сажи, так как с увеличением количества углеродных атомов в молекуле содержание углерода в углеводородах повышается от 75% для метана до 82,8% для бутана, а начальная температура их разложения падает с 683 до 435°. Однако в большинстве случаев гомологи метана из природного газа предварительно извлекают для изготовления из них моторного топлива.

Углекислый газ, азот и газы, содержащие серу, являются балластом природного газа. В присутствии углекислого газа и азота выход сажи падает: так, например, при содержании в природном газе 26% азота выход сажи снижается на 50%, а при повышении содержания азота до 50% образование сажи прекращается совсем. Присутствие в природном газе примесей, содержащих серу, вызывает частое забивание горелок серой, выделяющейся в результате термического распада этих соединений.

В зависимости от метода производства различают, как было указано выше, три основные типа газовых саж: сажи *канальные, или швеллерные, печные и термические.*

Канальная сажа

Процесс производства канальной сажи основан на охлаждении образовавшихся в пламени раскаленных сажевых частиц и быстром удалении их из зоны горения. С этой целью над светящимся пламенем помещают стальную движущуюся поверхность, на которой и осаждаются сажевые частицы. В результате движения стальной поверхности частицы сажи, осевшие на ней, выносятся из зоны высокой температуры, охлаждаются и механическими средствами снимаются с металлической поверхности.

Начало производства газовой сажи относится к середине прошлого столетия. Первоначально для получения газовой сажи газ сжигали под медленно вращающимися сильными полыми роликами. Осевшую на роликах сажу снимали прижатыми к ним металлическими скребками. В процессе развития этого метода ролики были заменены медленно вращающимися чугунными кольцами шириной 15—25 *см*, а кольца — дисками диаметром до 7 *м*. Применяемый в настоящее время канальный способ производства сажи был предложен в конце прошлого столетия (1892 г.).

При получении сажи по канальному, или, как его еще называют, швеллерному, методу газ сжигается под стальными швелле-

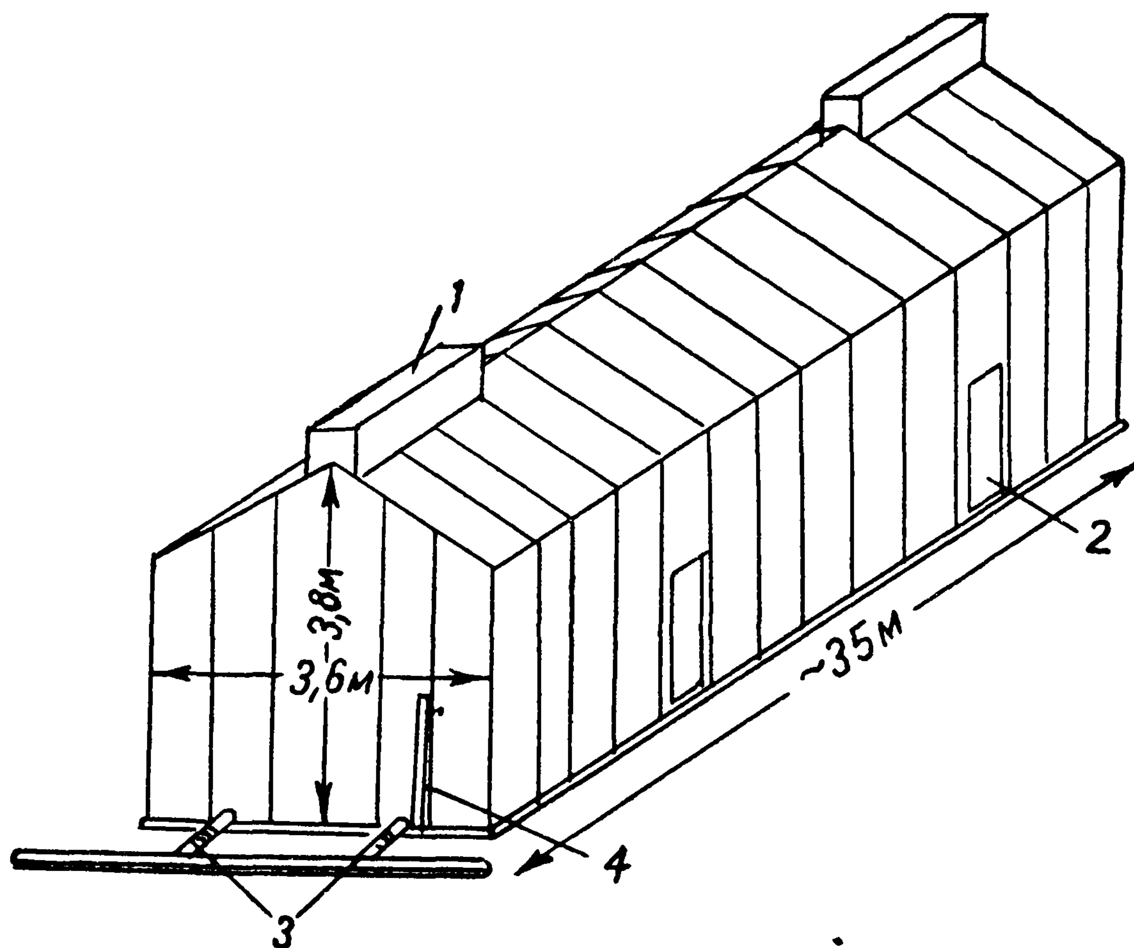


Рис. 96. Горелочная камера:

1 — выход продуктов горения; *2* — дверь; *3* — трубы для подачи газа; *4* — пилотная линия.

рами, совершающими возвратно-поступательное движение. Вследствие своей простоты этот способ сохранился до настоящего времени в почти первоначальном виде.

Получение газовой сажи на современном сажевом заводе производится в так называемых *горелочных*, или *огневых*, камерах (рис. 96). Основой камеры является стальной каркас, опирающийся на бетонный фундамент. Сверху каркас обшит листами кровельного железа. Обшивка не доходит до фундамента. Через щель между обшивкой и фундаментом в камеру поступает воздух, необходимый для горения газа. Специальными шиберами ширину этой щели, а следовательно и подачу воздуха в камеру, можно регулировать. На крыше камеры устроены два прямоугольных отверстия *1* для выхода продуктов горения газа; на боковых стенках камеры имеются четыре двери *2*. С торцовой стороны в камеру входят две трубы *3*, по которым к горелкам подается газ. Труба *4*

служит для подачи газа в так называемую *пилотную* линию, которая служит для зажигания газа в горелках. После зажигания горелок подача газа в пилотную линию прекращается. Длина горелочной, или огневой, камеры около 35 *м*, ширина 3,5—4 *м*.

Внутреннее устройство горелочной камеры показано на рис. 97. Газ из трубы *3* (рис. 96) поступает в 26 секций *9* (рис. 97). От каждой секционной трубы отходит 8 трубок *1* длиной по 1 *м*. На каждой трубке установлены 10 горелок *2* с расстоянием между ними около 100 *мм*. Образующаяся при горении сажа осаждается на

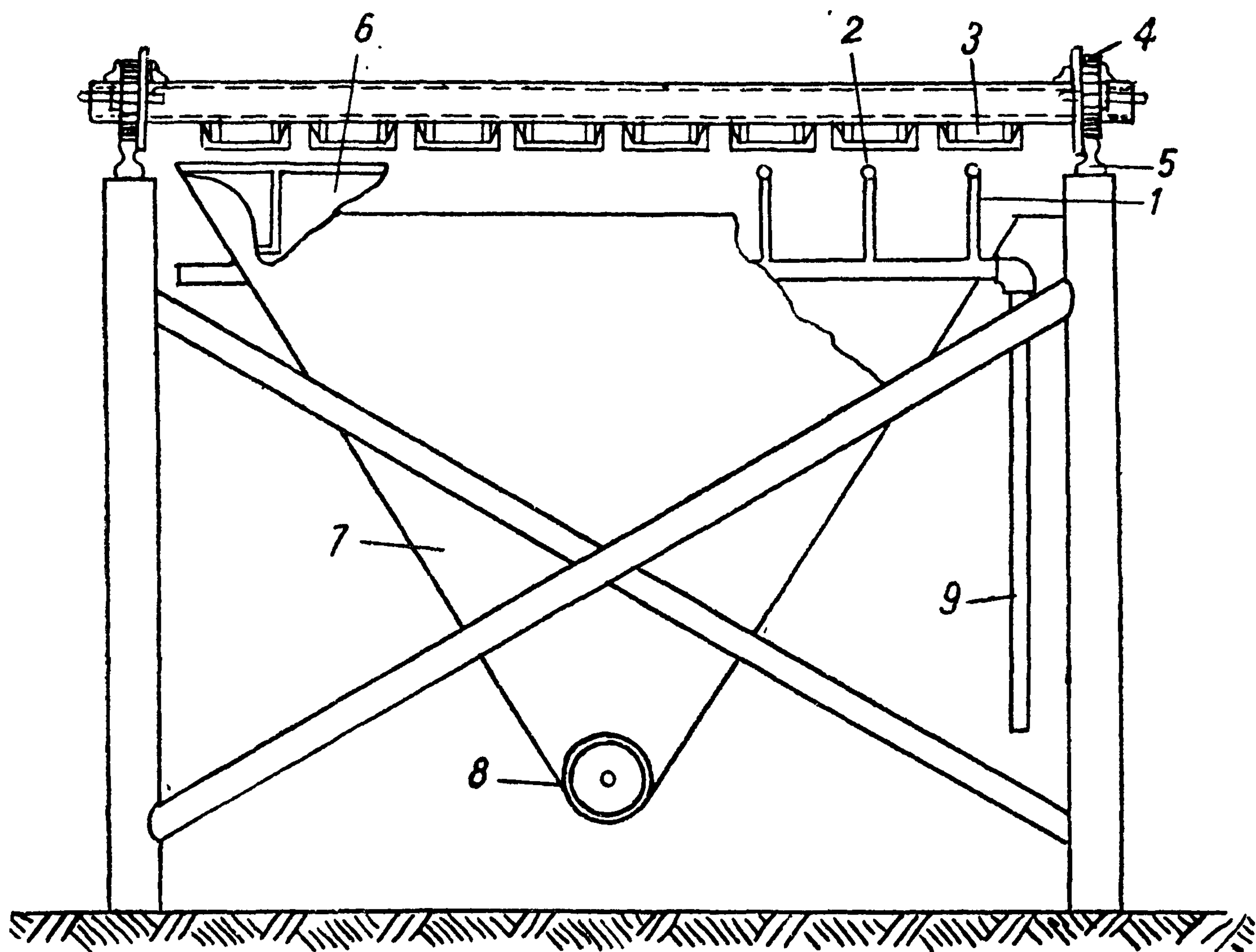


Рис. 97. Внутреннее устройство горелочной камеры:

1 — трубка; *2* — горелка; *3* — швеллеры; *4* — колесо тележки; *5* — рельс; *6* — скребок; *7* — бункер; *8* — шнек; *9* — секция трубы.

8 швеллерах *3*. Швеллеры № 20 (200 *мм* ширины) имеют длину 33 *м* каждый. Они подвешены на нескольких тележках, передвигающихся на колесах *4* по рельсам *5*. При возвратно-поступательном движении швеллеров сажа снимается с их нижней и боковых поверхностей скребками *6*. Сажа, снятая со швеллеров, падает в бункер *7* и выносится из камер шнеком *8*, вмонтированным в вершину бункера.

Газовый завод в зависимости от масштабов производства состоит из 40—70 горелочных камер. В каждой горелочной камере одновременно работает 26 × 8 × 10 = 2080 горелок (26 секций по 8 трубок в каждой и по 10 горелок на каждой трубке). Таким образом, на газовом заводе одновременно находится в эксплуатации 80—150 тысяч горелок. На территории завода горелочные камеры

располагают в два ряда по двум сторонам общего прохода. К проходу камеры обращены торцовыми стенками.

Выход и качество канальной сажи зависят от целого ряда условий: конструкции и материала горелки, состава газа, его давления, количества воздуха, поступающего в камеру, расстояния горелок от осадительной поверхности, скорости ее движения и ряда других.

В качестве материала для изготовления наконечников горелок обычно применяют вулканический туф, так как он легко поддается механической обработке и приобретает после обжига при 1100° высокую механическую прочность. На некоторых заводах наконечники готовят из местных каолинов. Из наконечников различных конструкций чаще других применяют наконечники с отверстием в виде плоской щели (рис. 98). Такие наконечники дают плоское пламя, в котором образуются сажи более дисперсные, а следовательно, и более глубокого черного цвета.

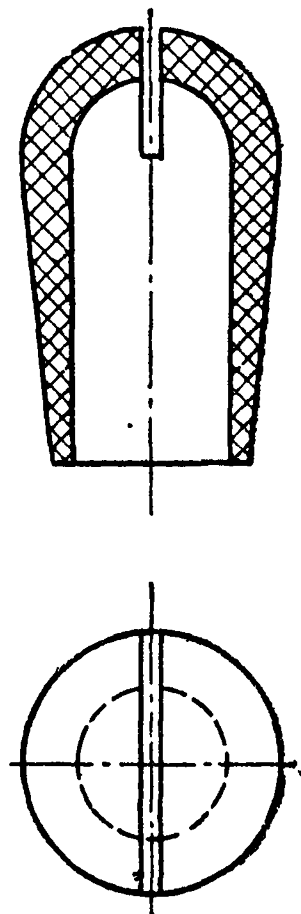


Рис. 98. Щелевая горелка.

Состав газа оказывает большое влияние на выход сажи; присутствие в газе гомологов метана, как было указано выше, повышает, а присутствие азота и углекислого газа сильно снижает выход сажи. Продукты, содержащие серу, в результате термического распада выделяют элементарную серу, которая забивает щели наконечников горелок и таким образом нарушает нормальные процессы горения газа и образования сажи.

Подача в огневую камеру излишнего количества воздуха, а также присутствие воздуха в газе снижают выход сажи, так как часть сажи в избытке воздуха сгорает; кроме того, увеличивается унос образовавшейся сажи продуктами горения.

Большое влияние на качество сажи оказывает также скорость движения осадительной поверхности. При слишком быстром движении осадительной поверхности образовавшаяся и осевшая на нее сажа слишком быстро выносится из зоны высокой температуры, и поэтому в саже остаются неразложившиеся углеводороды.

Изменение расстояния между пламенем и осадительной поверхностью вызывает изменение выхода сажи. При сильном увеличении этого расстояния сажа не осаждается совсем. При приближении осадительной поверхности к пламени выход сажи начинает увеличиваться и достигает максимума при расстоянии осадительной поверхности от пламени, равном 60—74 *мм*, в зависимости от температуры газа и других условий. Дальнейшее уменьшение этого расстояния также вызывает снижение выхода сажи.

Основные недостатки описанного метода производства канальной сажи заключается в очень низком выходе сажи, не превышаю-

щем 3—3,5% от количества содержащегося в газе углерода, и в уносе большого количества сажи с продуктами горения углеводородов. Этот унос может достигать 30% образовавшейся сажи, вследствие чего в местности на несколько километров вокруг завода создаются очень тяжелые санитарные условия. Улавливание этой сажи электрофильтрами или другими установками делает производство нерентабельным из-за большого расхода электроэнергии, так как очистке приходится подвергать очень большое количество газа. Наконец, к недостаткам этого метода следует отнести присутствие в саже механических примесей, попадающих в нее в виде окалины, и металлических пленок при снимании сажи с осадительных поверхностей металлическими скребками.

Печная сажа

Производство печной сажи, так же как и производство канальной сажи, основано на сжигании природного газа. Различие между этими способами заключается в принципиально разных условиях сжигания газа и улавливания образовавшейся сажи. В производстве канальной сажи сжигание газа осуществляется при доступе достаточного количества воздуха, сажа образуется вследствие быстрого охлаждения и выноса из зоны горения частиц углерода, получившихся в пламени в результате термического распада углеводородов. В производстве же печной сажи газ сжигается при недостаточном количестве воздуха (не выше 50—60% от теоретически необходимого) и сажа из саже-газовой смеси выделяется электрофильтрами. Внешнее различие в оформлении этих двух методов заключается в применении различных систем горелок для сжигания газа. В производстве канальной сажи газ сжигают, как было указано выше, в десятках тысяч мелких горелок, снабженных специальными наконечниками; в производстве печной сажи газ сжигают в небольшом числе больших горелок.

Разработанный в 20-х годах способ получения печной сажи первоначально успеха не имел, так как сажа была грубодисперсной и не могла быть использована ни в производстве резины, ни в производстве лакокрасочной продукции. Исследования показали, что низкая дисперсность сажи была обусловлена недостаточной скоростью газа в печи, вследствие чего температура в ней не поднималась выше 1000°, образовавшиеся же частицы сажи выдерживались при этой температуре продолжительное время. Увеличение скорости подачи газа дало возможность повысить температуру в печи до 1400—1500° и получить высокодисперсную сажу, пригодную для ряда отраслей промышленности и, в первую очередь, для резиновой промышленности.

Технологическая схема производства печной сажи приведена на рис. 99. Сжигание газа по этой схеме производится в специальной печи *2*, представляющей собою горизонтально расположенную цилиндрическую камеру, выложенную огнеупорным кирпичом. Не-

обходимый для сжигания газа воздух подается воздуходувкой *1*. За счет сгорания части газа температура в печи поддерживается в различных ее участках от 1200 до 1500°. Под влиянием сильного нагревания несгоревший газ подвергается термическому распаду с выделением свободного углерода — сажи. Образовавшаяся в печи саже-газовая смесь с температурой 1400° направляется по футерованной огнеупорным кирпичом трубе *3* в холодильник *4*. В этой

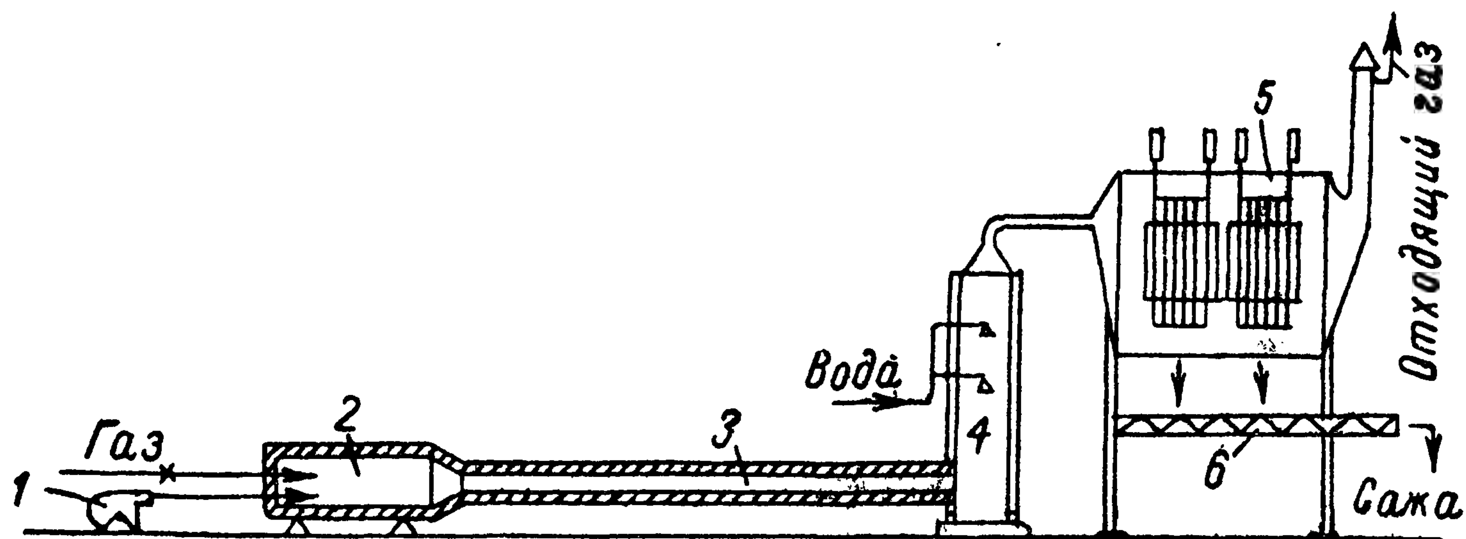


Рис. 99. Схема получения печной сажи:

1 — воздуходувка; *2* — печь; *3* — горячая труба (активатор); *4* — холодильник; *5* — электрофильтр; *6* — шнек.

трубе — *активаторе* — продолжается термический распад углеводородов, не разложившихся в печи. Из холодильника сажа, охлажденная распыленной водой до 250—350°, поступает на электрофильтры *5* или другие улавливающие приспособления, из которых шнеком *6* подается на упаковку.

Термическая сажа

Описанные выше методы производства газовой сажи — канальной и печной — дают очень низкие выходы сажи по газу. Поиски более экономичных методов привели в начале текущего столетия к разработке метода получения термической сажи. При получении термической сажи процесс сажеобразования сводится, так же как и в описанных выше методах, к термическому разложению углеводородов. Отличие же заключается в том, что при производстве канальной и печной сажи термический распад углеводородов происходит в пламени горящего газа, а при производстве термической сажи — при соприкосновении углеводородов с предварительно нагретой поверхностью.

Для получения термической сажи применяют печи или генераторы с внутренней огнеупорной насадкой (рис. 100). Внутри корпуса печи *1* выложена огнеупорным кирпичем насадка *2* с рядом каналов, позволяющих газу свободно проходить в обоих направлениях. Для разогревания насадки в печь подают по трубе *4* газ, а по трубе *3* воздух в количестве, необходимом для полного сгорания газа. Во время разогревания насадки клинкеты на трубах *6*

и 7 закрыты, и продукты сгорания газа выходят из печи через выхлопную трубу 5. При достижении внутри печи температуры 1450—1550° подачу воздуха по трубе 3 и газа по трубе 4 прекращают и выхлопную трубу 5 закрывают. Затем при открытом клинкете на трубе 6 в печь подают газ по трубе 7. Проходя сверху вниз, газ в результате соприкосновения с нагретыми стенами насадки подвергается термическому распаду с выделением свободного углерода — сажи. При прохождении по каналам сверху вниз до 50% образовавшейся сажи осаждается на стенках каналов. При следующем разогревании печи эта сажа сгорает и таким образом пропадает для производства.

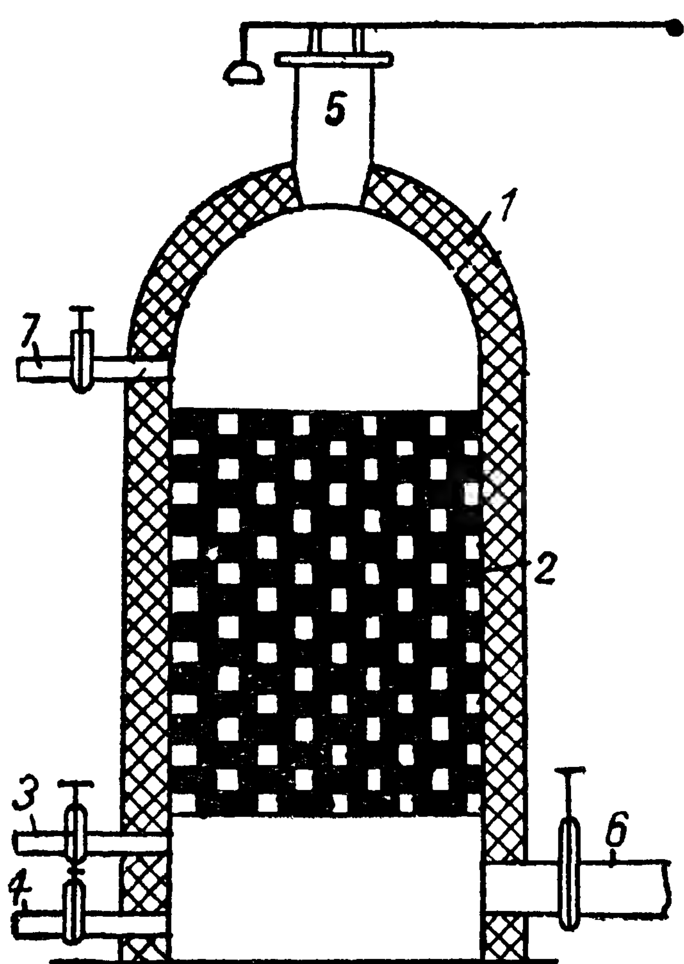
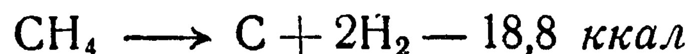


Рис. 100. Печь для получения термической сажи:

1 — корпус печи; 2 — огнеупорная насадка, 3 — труба подачи воздуха; 4 — труба подачи газа для разогревания печи, 5 — труба выхода продуктов горения во время разогревания печи; 6 — выход саже-газовой смеси; 7 — труба подачи газа для получения сажи.

Вследствие эндотермичности процесса



$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 - 18{,}8 \text{ ккал}$$

насадка постепенно охлаждается. При охлаждении насадки выход сажи уменьшается. Зависимость степени разложения природного газа от температуры показана на рис. 101 (продолжительность разложения ~1 сек). При падении температуры насадки до 1100° процесс сажеобразования прекращается и печь приходится разогревать снова. Процесс сажеобразования в такой печи получается

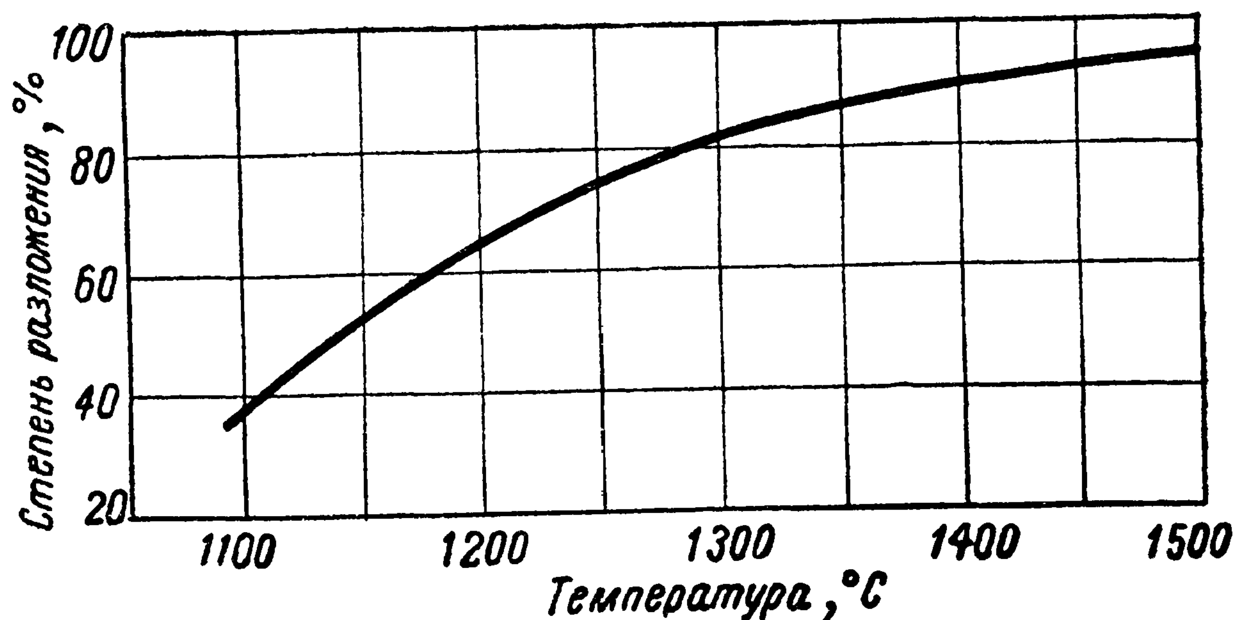


Рис. 101. Зависимость степени разложения природного газа от температуры.

периодическим, причем периоды нагревания насадки и сажеобразования продолжаются по 20—25 мин. Для создания непрерывного

процесса получения термической сажи в установке работают две печи, с тем чтобы во время нагревания одной из них в другой шел процесс сажеобразования. Через 20—25 мин. первую печь переключают на сажеобразование, а вторую нагревают.

Технологическая схема производства термической сажи показана на рис. 102. Такая схема, по существу, состоит из двух самостоятельных агрегатов; каждый агрегат, в свою очередь, состоит из печи *1* и холодильника *3*, в который попадает образующаяся в печи саже-газовая смесь. Действие холодильника основано на вбрызгивании форсунками в саже-газовую смесь распыленной

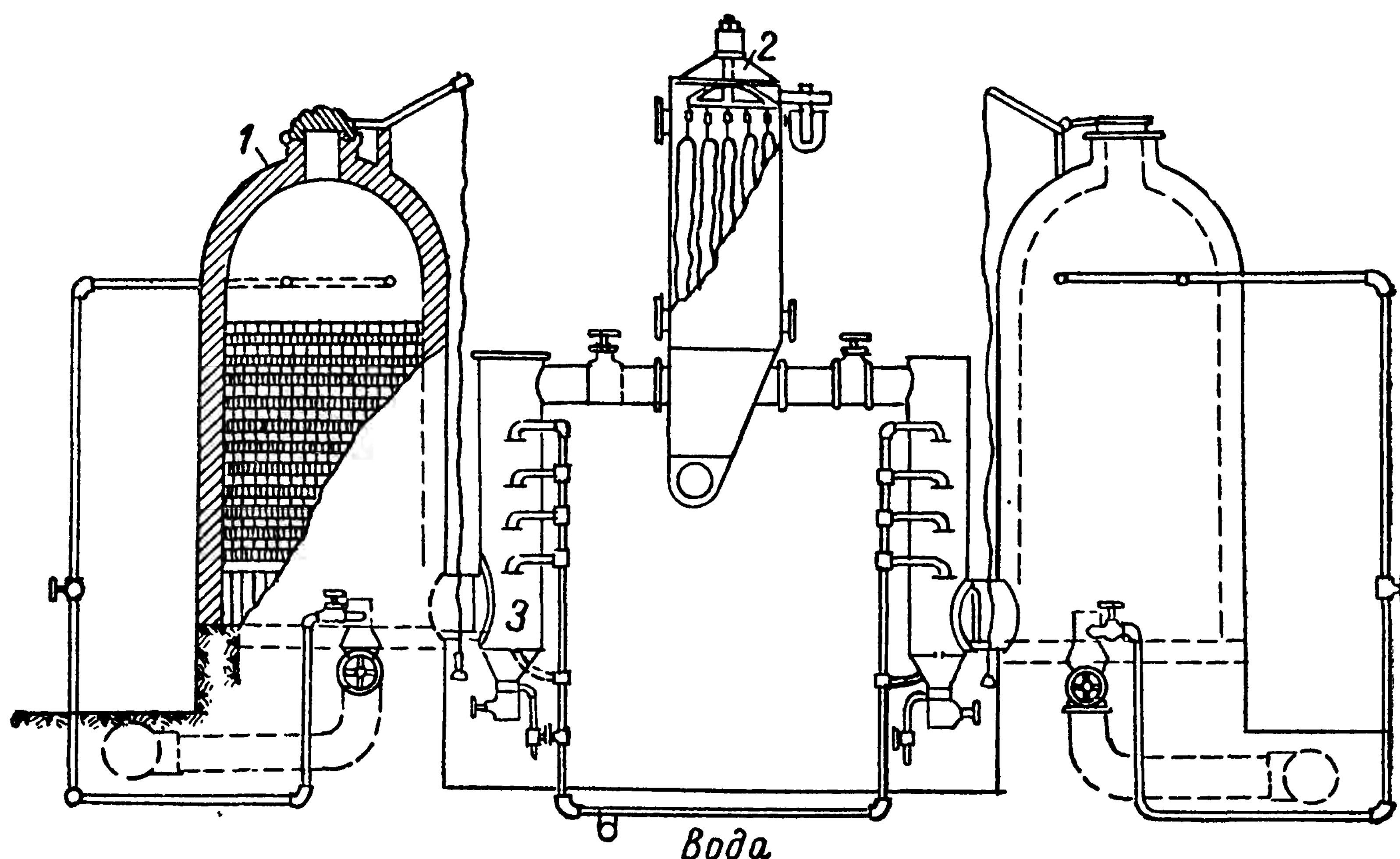


Рис. 102. Схема получения термической сажи:
1 — печи; *2* — мешочный фильтр; *3* — холодильник.

воды. За счет испарения воды саже-газовая смесь охлаждается до 100—110°, после чего она направляется на мешочные фильтры *2*, которые улавливают сажу. Каждый из агрегатов работает, как было указано выше, периодически, но при совместной работе обоих агрегатов установка получается непрерывно действующей, так как во время нагревания одной печи во второй идет термическое разложение газа и сажеобразование.

В результате термического разложения углеводородов исходного газа в атмосфере, не содержащей кислорода, и образования сажи газы, выделяющиеся из печи, содержат мало углерода и очень большое количество водорода. Изменение состава газа в результате процесса сажеобразования показано в табл. 32.

Вследствие высокого содержания водорода газ, являющийся отходом производства термической сажи, может быть использован в качестве сырья в химических производствах. Этот продукт отхода

может быть также использован в смеси с исходным газом для нагревания печи. В этом случае расход газа на производство сажи падает и выход сажи повышается с 20—25 до 30% и выше. Добавка этого продукта отхода к газу, идущему на термическое разложение, приводит к получению более дисперсной сажи.

К недостаткам описанного метода нужно отнести неравномерный выход сажи, так как во время сажеобразования температура в печи снижается с 1500 до 1100°, а с понижением температуры выход сажи, как было указано выше, падает. Вторым недостатком этого метода является высокое содержание метана и высокая температура в печи во время сажеобразования, в результате чего сажа получается грубодисперсной.

ТАБЛИЦА 32

Состав газа	Содержание, объемн. %	
	до разложения	после разложения
Метан	92,8	5,0
Прочие углеводороды	0,7	1,3
Водород	Нет	85,4
Окись углерода	»	1,1
Углекислый газ	0,4	0,9
Азот	6,1	6,3
	100,0	100,0

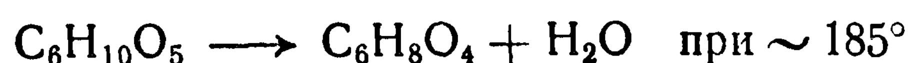
ЧЕРНИ

Наряду с сажей в качестве пигментов применяют различного рода черни.

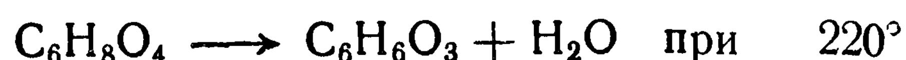
Чернями называют продукты, полученные в результате прокаливания без доступа воздуха различных твердых органических веществ животного и растительного происхождения.

Свойства полученных таким образом продуктов зависят как от исходного материала, так и от температуры прокаливания.

Если органическое вещество нагревать до высокой температуры без доступа воздуха, то происходит его разложение. Это разложение всегда протекает по одной схеме: сложное органическое вещество распадается и выделяет более простые летучие вещества, содержащие меньше углерода, чем исходное органическое вещество; остаток же постепенно обогащается углеродом. При достаточной продолжительности процесса остаток содержит только углерод и минеральные вещества (золу), а все другие элементы, входившие в состав исходного вещества, улетучиваются в виде более простых соединений. Так, например, процессы, протекающие при нагревании древесины без доступа воздуха (сухая перегонка), можно представить себе в виде последовательного отщепления воды от углевода:



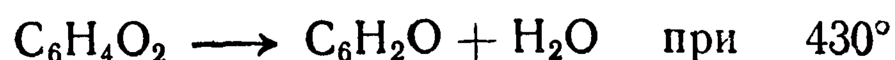
$$C_6H_{10}O_5 \longrightarrow C_6H_8O_4 + H_2O \quad \text{при} \sim 185°$$



$$C_6H_8O_4 \longrightarrow C_6H_6O_3 + H_2O \quad \text{при} \quad 220°$$



$$C_6H_6O_3 \longrightarrow C_6H_4O_2 + H_2O$$



$$C_6H_4O_2 \longrightarrow C_6H_2O + H_2O \quad \text{при} \quad 430°$$



$$C_6H_2O \longrightarrow 6C + H_2O$$

В конечном результате в виде нелетучего осадка остается углерод со всеми минеральными веществами, прочие же составные части, входившие в состав древесины, выделяются в виде летучих веществ (водяных паров). В действительности, реакции, протекающие при сухой перегонке, значительно сложнее. Течение их определяется условиями сухой перегонки.

В качестве сырья для получения черней применяют кости животных, виноградные косточки, гребни виноградных кистей и т. д. Из костей готовят *жженую кость*, из отходов виноделия — *виноградную чернь.*

Лучший пигмент получается из костей молодых животных. Обработка костей для изготовления черней начинается с извлечения из них жира. Обезжиренные кости тщательно промывают горячей водой, сушат и размалывают на бегунах.

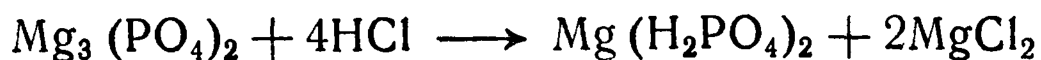
При размоле наиболее рыхлые части костей превращаются в тонкий порошок; его отсеивают от более плотных частей, которые тонко измельчают на мельницах и подвергают обжигу. Обжиг размолотой кости производят либо в ретортах, либо в тиглях без доступа воздуха. Полученный продукт состоит из 8—10% аморфного углерода, 75% среднего фосфорнокислого кальция $Ca_3(PO_4)_2$, 2% среднего фосфорнокислого магния $Mg_3(PO_4)_2$ и 15% углекислого кальция $CaCO_3$. Его подвергают тщательному мокрому измельчению на жерновах или в шаровых мельницах, после чего отмучивают, отделяют фильтрованием от воды и сушат.

Полученная по такому способу жженая кость представляет собою хороший, укрывистый, интенсивно черный пигмент, пригодный для высококачественных малярных и художественных работ. Этот пигмент обладает отличной светопрочностью.

Лучшие сорта жженой кости обращаются в продаже под названием *слоновая кость.* Как показывает само название, этот пигмент изготовлялся первоначально из отходов обработки слоновой кости. В настоящее время слоновую кость готовят из обыкновенной жженой кости, обрабатывая последнюю соляной кислотой. Соляная кислота, не действуя на углерод, который является красящим началом этого пигмента, растворяет содержащиеся в нем соли:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCl_2$$



$$Mg_3(PO_4)_2 + 4HCl \longrightarrow Mg(H_2PO_4)_2 + 2MgCl_2$$



$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

После обработки соляной кислотой жженую кость тщательно промывают водой до исчезновения в промывной воде следов кислоты и растворимых солей. После многократной промывки пигмент отделяют от остатков воды и затем сушат. Полученная по такому способу слоновая кость содержит незначительное количество минеральных веществ (золы), нерастворимых в кислотах, и состоит почти исключительно из аморфного углерода.

Вследствие отсутствия в этом пигменте минеральных веществ он не только совершенно светоустойчив, но и стоек к действию кислот и щелочей.

Литература к главам VIII, IX

1. И. Толмачев, Производство алюминиевого порошка, алюминиевой пудры и термита, ОНТИ, 1938, стр. 46.
2. В. Щавинский, Очерки по истории техники живописи и технологии красок в древней Руси, Соцэкгиз, 1935, стр. 24.
3. В. Зуев, В. Михайлов, Производство сажи, Госхимиздат, 1953, стр. 11, 28, 31.
4. L. Venuto, Deutsche Farbenztschr., 5, 170, 314, 355 (1954).
5. В. Кельцев, П. Теснер, Сажа — свойства, производство и применение, Гостоптехиздат, 1952, стр. 46.
6. Н. Пирожков, Производство сажи, Гизлегпром, 1951, стр. 8.

ЖЕЛТЫЕ, ОРАНЖЕВЫЕ И КРАСНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Из большого числа окрашенных минеральных соединений только немногие могут быть использованы как пигменты.

Для применения в качестве пигментов пригодны только такие окрашенные соединения, которые обладают высокими пигментными свойствами и, в частности, насыщенным и ярким цветом. Окраска цветных пигментов обусловлена присутствием в них определенных атомов или групп атомов, которые называют хромофорами.

Желтые, оранжевые и красные пигменты по своим хромофорам разделяются на:

1) хромовокислые пигменты (хромофор CrO_4^{2-});

2) сернистые и селенистые пигменты (хромофор S^{2-} и Se^{2-});

3) железоокисные пигменты (хромофоры Fe^{2+} и Fe^{3+});

4) свинцовые пигменты (хромофор Pb^{2+} и Pb^{4+}).

К хромовокислым пигментам относятся:

1) хромат или смесь хромата и сульфата свинца $PbCrO_4$ и $PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$ — ярко-желтого цвета;

2) оксихромат свинца $PbCrO_4 \cdot PbO$ — оранжевого или красного цвета;

3) смесь хромата, молибдата и сульфата свинца $PbCrO_4 \cdot mPbMoO_4 \cdot nPbSO_4$ — яркого оранжево-красного цвета;

4) сложные хромовокислые соли цинка $ZnCrO_4 \cdot mZn(OH)_2 \cdot nK_2CrO_4 \cdot xH_2O$ — ярко-желтого цвета;

5) хромат стронция $SrCrO_4$ — ярко-желтого цвета;

6) двойной хромат бария — калия $BaCrO_4 \cdot K_2CrO_4$ — желтого цвета.

Ранее применяли в ограниченном количестве хроматы других металлов, например основной хромат кадмия $CdCrO_4 \cdot Cd(OH)_2$ — желтого цвета, хромат железа и некоторые другие.

Из сернистых и селенистых соединений в качестве пигментов применяют:

1) сернистый кадмий CdS — ярко-желтого цвета;

2) сернисто-селенистый кадмий $CdS \cdot CdSe$ — ярко-красного цвета;

3) сернистая ртуть HgS — ярко-красного цвета.

Ранее применяли и другие сернистые пигменты, как-то:

1) трехсернистый мышьяк (аурипигмент) As_2S_3 — ярко-желтого цвета;

2) двухсернистое олово («сусальное золото») SnS_2 — золотисто-желтого цвета; служило исключительно для золочения дерева, металла, гипса;

3) трехсернистая сурьма (сурьмяная киноварь) Sb_2S_3 — оранжево-красного цвета.

В качестве железоокисных пигментов применяют:

1) гидраты окиси железа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ — желтого цвета;

2) окись железа Fe_2O_3 — красного цвета;

3) окись-закись железа Fe_3O_4 — черного цвета.

Железоокисные пигменты делятся на две большие группы: искусственные и природные. Каждая из этих групп объединяет пигменты желтого, красного, коричневого и черного цветов.

Из свинцовых пигментов наибольшее значение имеют:

1) свинцовый сурик Pb_3O_4 — оранжево-красного цвета;

2) плюмбат кальция $2CaO \cdot PbO_2$ — бледно-розового цвета;

3) цианамид свинца $PbCN_2$ — ярко-желтого цвета;

4) сурьмянокислый свинец $Pb(SbO_3)_2 \cdot nPbO$ — блеклого светло-желтого цвета.

Глава X

ЖЕЛТЫЕ СВИНЦОВЫЕ КРОНА

Начало применения свинцовых кронов относится к первым годам XIX в., когда Вокеленом был открыт способ получения хроматов свинца. Свинцовые крона сразу нашли широкое промышленное применение вследствие яркости и чистоты их цвета, высоких пигментных свойств и простоты изготовления.

Состав, свойства и области применения

По химическому составу желтые свинцовые крона представляют собою хромат свинца или изоморфную смесь хромата свинца с различными количествами сульфата свинца. Эту изоморфную смесь обычно изображают формулой $PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$.

Цвет свинцовых кронов колеблется от лимонного до темно-желтого и зависит от количества $PbCrO_4$ в изоморфной смеси: чем это количество больше, тем цвет крона темнее. Количество сортов свинцового крона, различающихся между собою по цвету, может быть значительным, так как изменение содержания $PbCrO_4$ на 10% уже заметно влияет на оттенок пигмента. На практике ограничиваются выпуском лишь 3—4 сортов, так как их смешением можно получить сорта с любым промежуточным оттенком.

Большей частью выпускают сорта — светло-лимонный, светлый (лимонный), средний и темный. Соотношение между хроматом и сульфатом свинца в каждом сорте не является постоянным и может колебаться в определенных пределах.

Обычно светло-лимонный крон содержит 45—55% $PbCrO_4$ и 40—50% $PbSO_4$, лимонный — от 65 до 70% $PbCrO_4$ и от 30 до 35% $PbSO_4$, средний — от 85 до 100% $PbCrO_4$ и от 0 до 15% $PbSO_4$, а темный — один лишь $PbCrO_4$, без $PbSO_4$. Светло-лимонный крон содержит также небольшое количество (5—10%) примесей гидрата окиси алюминия, фосфата алюминия или тартрата свинца.

При снижении содержания $PbCrO_4$ ниже 45—50% цвет крона почти не изменяется, он становится лишь блеклым из-за разбавляющего действия $PbSO_4$. Такие крона в качестве пигментов обычно не применяются.

Свинцовые крона обладают высокой укрывистостью, интенсивностью, атмосфероустойчивостью и термостойкостью. Их

укрывистость увеличивается от лимонного крона к темно-желтому, т. е. она растет с повышением содержания $PbCrO_4$ в изоморфной смеси. Интенсивность и атмосфероустойчивость при этом также увеличиваются, но не в такой сильной степени.

Свойства отдельных сортов крона приведены в табл. 33.

Удельная поверхность свинцовых кронов соответствует 4 *м²/г* при определении методом адсорбции азота и 2,8 *м²/г* по методу воздухопроницаемости; средний размер частиц отвечает, соответственно, 0,26 и 0,36 μ.

Удельная поверхность светло-лимонного крона ромбической модификации значительно выше 7,2 *м²/г*, средний размер частиц 0,16 μ (по методу воздухопроницаемости).

ТАБЛИЦА 33

Сорт	Удельный вес	Маслоемкость	Укрывистость, *г/м²*	Насыпной вес *г/л*
Светло-лимонный .	5,83	13—16	80—100	700
Светлый (лимонный)	5,86	17—21	60—70	900
Средний .	5,96	12—13	45—48	900
Темный . .	5,98	11—12	45—50	1400

Светопрочность свинцовых кронов невелика: под действием света они довольно быстро приобретают зеленоватый оттенок и темнеют. Потемнение не очень сильное в лимонном и заметное — в среднем и темном кронах. Однако дальнейшее изменение цвета накраски, уже потемневшей под действием света, происходит медленно, т. е. разрушение происходит преимущественно в первый период облучения.

В настоящее время разработаны условия получения кронов, почти не темнеющих под действием света.

Свинцовые крона кристаллизуются или в ромбической или в моноклинной системе в зависимости от состава и условий получения. Оба типа различаются по внешнему виду и по своим свойствам.

Крона ромбической системы получаются в виде твердых кусков с раковинистым (гладким) изломом; под микроскопом их частицы имеют вид очень мелких зерен. Они обладают более светлым оттенком, меньше набухают в воде и лучше накрашиваются, чем крона моноклинной системы. Но крона этой системы неустойчивы и под действием воды, света или температуры способны переходить в крона моноклинной системы.

Крона моноклинной системы получаются в виде рыхлых кусков, состоящих из отдельных волокон, легко рассыпающихся при слабом давлении; под микроскопом их частицы имеют вид игл различных размеров. Они обладают красноватым оттенком, высоким удельным объемом, накраски на их основе имеют иногда неприятный шелковистый блеск. Вместе с тем они более светоустойчивы, чем крона ромбической системы. Свойства кронов обеих модификаций сопоставлены в табл. 34.

ТАБЛИЦА 34

Свойства	Ромбическая модификация	Моноклинная модификация
Содержание гигроскопической влаги, %	0,17	0,07
Объем пигмента в ксилоле (2 *г*), *мл*	3,2	7,6
Маслоемкость	10	15,7
Интенсивность	19	27
Укрывистость, выраженная в толщине слоя, *мм*	0,09	0,05
Набухание, % воды	30	22

Таким образом, принятое уже давно практикой и литературой деление свинцовых кронов по внешнему виду на две группы (твердые куски с гладким изломом и рыхлые куски) получило в результате исследований объяснение в принадлежности каждой группы к определенной кристаллической модификации.

Действие реагентов на свинцовые крона зависит от действия этих реагентов на хромат и сульфат свинца.

В воде $PbCrO_4$ почти нерастворим: при 20° в 1 *л* воды растворяется 5,3—6,2 · 10^{-7} молей, или 0,17—0,20 *мг*.

Действие разбавленных кислот (соляной) на $PbCrO_4$ показано в табл. 35.

ТАБЛИЦА 35

Нормальность соляной кислоты	Растворимость $PbCrO_4$, *моли/л*·10^{-7}		
	18°	25°	37°
0,1	1,86	2,30	3,57
0,2	3,93	4,85	7,44
0,3	6,54	8,39	13,1
0,4	10,7	13,4	21,0
0,5	15,6	20,6	32,8

Из этой таблицы видно, что в 0,1 н. HCl растворимость $PbCrO_4$ в 300 раз больше, чем в воде.

В крепких кислотах — соляной и азотной — $PbCrO_4$ растворяется полностью, в уксусной — не растворяется. При действии разбавленных щелочей — как едких, так и углекислых, — $PbCrO_4$ превращается в основной хромат состава $PbCrO_4 \cdot PbO$:



$$2PbCrO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows PbCrO_4 \cdot PbO + 2NaHCO_3 + Na_2CrO_4$$

Концентрированные растворы едких щелочей переводят $PbCrO_4$ в PbO (которая растворяется в избытке щелочи), а углекислые — в $PbCO_3$:



$$PbCrO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow PbCO_3 + Na_2CrO_4$$

При сплавлении $PbCrO_4$ со щелочью образуется PbO_2. Удельный вес природного $PbCrO_4$ 5,9—6,1, осажденного — от 5,65 до 6,12.

Растворимость в воде сульфата свинца $PbSO_4$ в 50 раз больше, чем $PbCrO_4$: в 1 *л* воды растворяется 1,5 · 10^{-5} *молей* или 4,5 *мг* $PbSO_4$. В присутствии уксуснокислых аммония и натрия,

хлористого натрия и ряда других солей растворимость $PbSO_4$ в воде значительно повышается.

В концентрированной соляной кислоте, а также в крепких щелочах $PbSO_4$ растворяется. При действии раствора соды он превращается в $PbCO_3$.

Удельный вес природного $PbSO_4$ 6,3—6,39, осажденного — 6,17.

Таким образом, в крепких минеральных кислотах и в избытке щелочи свинцовые крона растворяются полностью. В уксусной и других органических кислотах они не растворяются и не разлагаются.

Свинцовые крона обладают недостатками, характерными для пигментов, содержащих свинец, а именно: чувствительностью к действию сероводорода, под действием которого они темнеют и могут даже почернеть, а также некоторой ядовитостью.

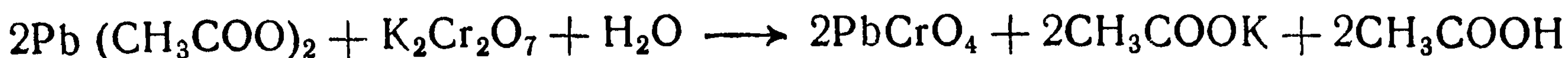
Свинцовые крона очень широко применяют в малярной технике для получения красок и эмалей всех типов, так как они обладают ярким цветом и высокими пигментными свойствами. Их применяют также в больших количествах для производства полиграфических и обойных красок и для получения свинцовой зелени.

Химические основы процесса

Хромат свинца получают взаимодействием водного раствора любой водорастворимой соли свинца с моно- или бихроматом щелочного металла:



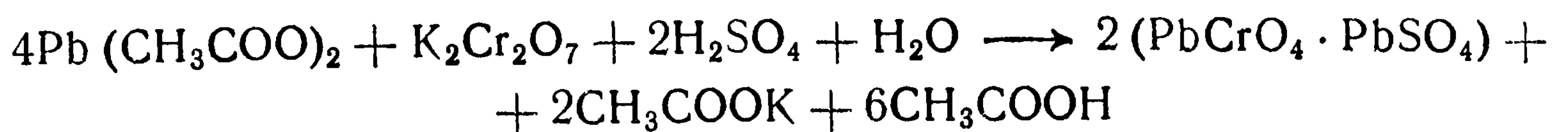
$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow PbCrO_4 + 2KNO_3$$



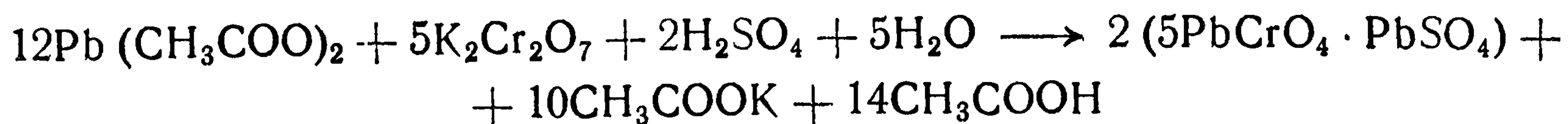
$$2Pb(CH_3COO)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2PbCrO_4 + 2CH_3COOK + 2CH_3COOH$$

При этом хромат свинца вначале выпадает в виде светлого лимонно-желтого осадка, который в маточном растворе, при промывке или даже при сушке темнеет и становится темно-желтым с красноватым оттенком. Никаких заметных изменений химического состава при этом не происходит.

При совместном осаждении хромата и сульфата свинца полу-



$$4Pb(CH_3COO)_2 + K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow 2(PbCrO_4 \cdot PbSO_4) + 2CH_3COOK + 6CH_3COOH$$



$$12Pb(CH_3COO)_2 + 5K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow 2(5PbCrO_4 \cdot PbSO_4) + 10CH_3COOK + 14CH_3COOH$$

чаются осадки, обладающие и после сушки значительно более светлым цветом, чем чистый хромат свинца, причем чем больше содержание сульфата свинца, тем цвет крона светлее.

Но и осадки, полученные при совместном осаждении сульфата и хромата свинца, также имеют тенденцию темнеть в маточном растворе при промывке или при сушке, однако в значительно меньшей степени, чем чистый хромат свинца, а при большом содержании сульфата свинца потемнения совсем не происходит. Если смесь

хромата и сульфата свинца получать не совместным осаждением, а механическим смешением сухих порошков, то цвет хромата свинца остается темно-желтым даже при добавлении значительного количества сульфата; при этом вследствие действия белого цвета сульфата свинца происходит лишь некоторое разбавление цвета и несколько ухудшается укрывистость (табл. 36).

ТАБЛИЦА 36

Состав крона, %		Цветовая характеристика крона, полученного				Укрывистость крона, полученного	
$PbCrO_4$	$PbSO_4$	при механическом смешении	при совместном осаждении			при механическом смешении	при совместном осаждении
		λ	λ	p	r		
35	65	—	577,5	80	88	—	72
51	49	584	578,0	82	86,9	66	62
67	33	—	580,7	80,5	83	—	48
80	20	584	581	87	71,7	56	42
85	15	584	—	—	—	50	—
88	12	584	582,2	87	65	50	36
90	10	584	583	87	58,9	41	36

Таким образом, хромат свинца обладает многоцветностью, т. е. способностью изменять свой цвет под влиянием ряда факторов, не оказывающих влияния на его химический состав. Изменение цвета хромата свинца происходит, с одной стороны, произвольно в процессе получения, а с другой, под влиянием сульфата свинца при совместном осаждении.

Свойство многоцветности хромата свинца представляет большой интерес, так как оно позволяет значительно расширить гамму оттенков свинцовых кронов, вырабатываемых заводами. В связи с этим, а также в связи с необходимостью разработки условий получения кронов постоянного оттенка, не изменяющихся под влиянием технологических факторов, вопросы, связанные с многоцветностью хромата, служили предметом многих исследований.

Одни исследователи предполагали, что при совместном осаждении хромата и сульфата свинца образуются двойные соли — сульфохроматы, которым даже приписывали определенный состав (например, $PbCrO_4 + PbSO_4$ и $PbCrO_4 + 2PbSO_4$). Это предположение позже не подтвердилось, так как было доказано изолированное существование обоих компонентов и возможность полного извлечения сульфата свинца из смеси раствором гипосульфита или ацетата натрия или аммония. Было высказано также предположение, что потемнение хромата свинца вызывается сжатием осадка, роль же сульфата свинца заключается в том, что он предупреждает это сжатие. По данным Яблоцинского [1], потемнение хромата

свинца является следствием его гидролиза и перехода в основную соль. Присутствие в растворе ионов Pb^{2+} уменьшает гидролиз хромата свинца и поэтому предупреждает его потемнение. Влияние сульфата свинца можно объяснить его заметной растворимостью в воде, вследствие чего он создает в растворе среду с избытком ионов Pb^{2+}.

Бок [2] объясняет разнообразие цветов свинцовых кронов их различной дисперсностью. Нормальный хромат свинца получается в аморфном или кристаллическом виде и окрашен в светло-желтый или оранжево-желтый цвет. При совместном осаждении с сульфатом свинца дисперсность хромата свинца увеличивается, вследствие чего его желтый цвет становится более светлым.

В последнее время различную окраску хромата свинца при неизменном химическом составе объясняют его полиморфизмом и способностью к образованию смешанных кристаллов.

Хромат свинца встречается в природе в виде минерала крокоита моноклинной системы.

При осаждении из растворов хромат свинца получается также в виде кристаллов моноклинной системы. Однако уже давно установлено, что он может быть получен и в виде кристаллов других модификаций, а именно — ромбической и тетрагональной. Так, Шульце [3] еще в 1863 г. показал, что хромат свинца при осаждении его из растворов в присутствии молибдата свинца выделяется в виде кристаллов тетрагональной системы, а Граман [4] в 1913 г. опубликовал сообщение о диморфизме хромата свинца и его способности кристаллизоваться в моноклинной и ромбической системах.

Егер и Гермс [5] в 1921 г. при изучении превращений, происходящих при нагревании и охлаждении хромата, сульфата и молибдата свинца и их смесей, установили, что хромат свинца триморфен, причем каждая форма — ромбическая, моноклинная и тетрагональная — устойчива в определенном температурном интервале.

Интересно отметить, что Грот еще в 1882 г. указывал на вероятность триморфизма хромата свинца.

Сапгир и Рассудова [6], а также Вагнер с сотрудниками [7] установили, что светло-желтый хромат свинца, получаемый при осаждении из растворов, является ромбической модификацией и что его потемнение связано с неустойчивостью этой модификации и перекристаллизацией ее в моноклинную.

Квитнер, Сапгир и Рассудова [8] разработали также условия получения сухого хромата свинца ромбической системы путем соблюдения ряда предосторожностей при осаждении, промывке и сушке осадка. В результате этих исследований полностью установлен полиморфизм хромата свинца, условия получения отдельных модификаций, а также их свойства.

Ромбическая модификация окрашена в лимонно-желтый цвет, моноклинная — в темно-желтый, а тетрагональная — в красный (последняя модификация в желтых кронах не присутствует).

Наиболее устойчивой является моноклинная модификация, в которую стремятся перейти как ромбическая, так и тетрагональная. На рис. 103 приведены рентгенограммы $PbCrO_4$ двух модификаций.

Константы кристаллической решетки для моноклинной модификации: $a = 6{,}82$ Å, $в = 7{,}48$ Å, $c = 7{,}16$ Å, $\beta = 102{,}33°$.

Склонность хромата свинца к образованию изоморфных смесей отмечена еще в ранних работах; применительно к системе $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$, т. е. к свинцовым кронам, впервые она отмечена Мильбауэром и Коном [9]. Однако наиболее достоверно это свойство хромата свинца доказано автором общепринятой теории изомор-

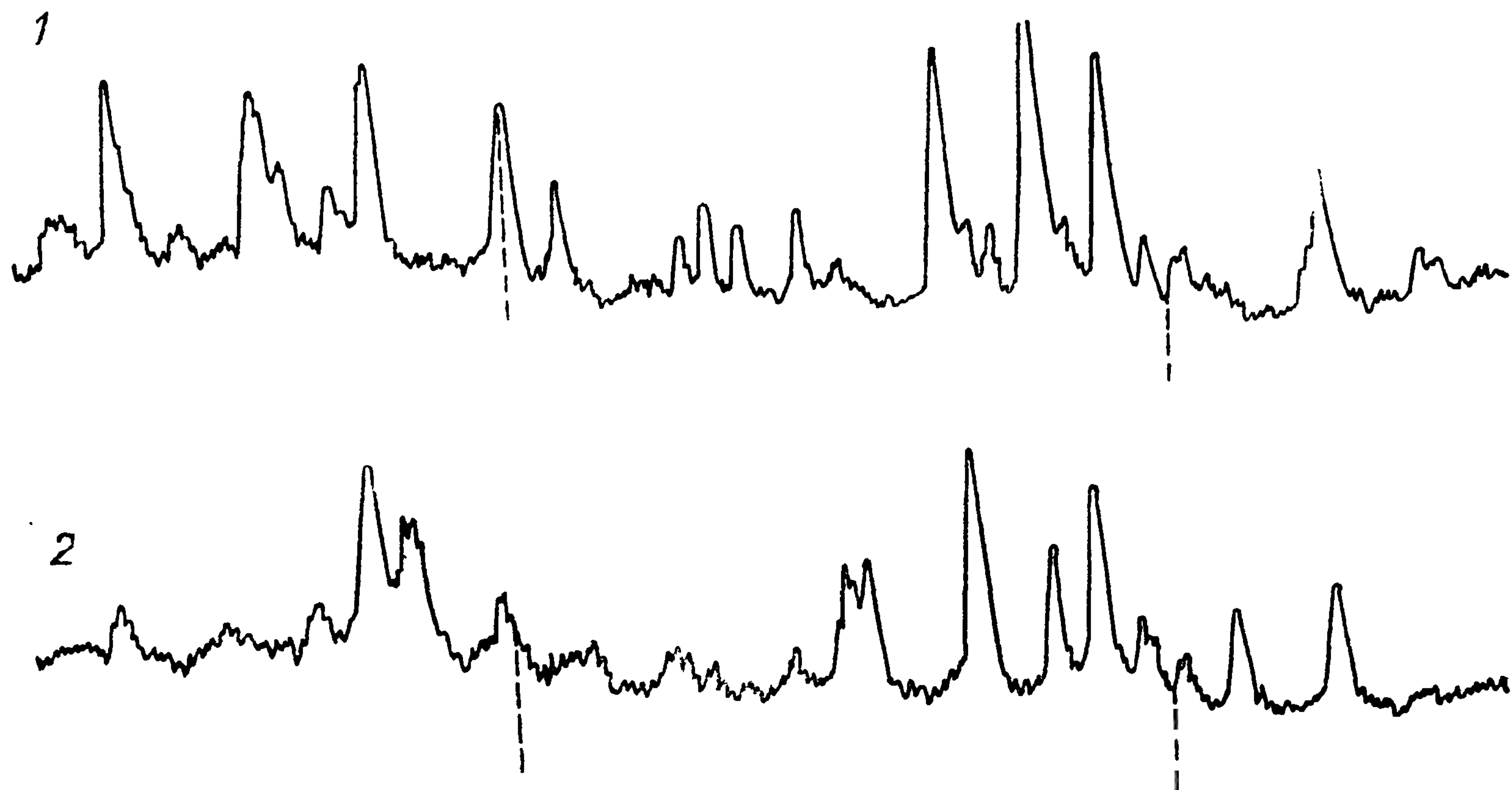


Рис. 103 Рентгенограмма хромата свинца:
1 — моноклинная система; *2* — ромбическая система.

физма Гриммом [10], который установил, что $PbCrO_4$ может образовать смешанные кристаллы с рядом однотипно построенных соединений: $BaSO_4$, $CaSO_4$, $PbMoO_4$, $PbSO_4$ и др. Для производства кронов наибольший интерес представляют смешанные кристаллы хромата и сульфата свинца.

Сульфат свинца встречается в природе в виде минерала англезита и получается при осаждении из растворов в виде кристаллов ромбической системы. Однако уже давно (1852 и 1853 гг.) была доказана возможность получения его из растворов в виде кристаллов моноклинной системы. Позже диморфизм сульфата свинца был доказан термическим и оптическим методами. При этом было показано, что при высокой температуре наиболее устойчивой является моноклинная система.

Вследствие диморфизма сульфат свинца может образовать с хроматом свинца смешанные кристаллы как ромбической, так и моноклинной систем. Наиболее устойчивой кристаллической системой изоморфной смеси хромата и сульфата свинца является

система, наиболее устойчивая для преобладающей составной части смеси. Поэтому при преобладании в изоморфной смеси хромата свинца наиболее устойчивой системой смеси является моноклинная, а при преобладании сульфата свинца — ромбическая. Для образования устойчивых смешанных кристаллов ромбической системы содержание сульфата свинца должно быть не менее 50%, что соответствует соединению $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$. При большем содержании сульфата, например в соединении $PbCrO_4 \cdot 3PbSO_4$, получается очень устойчивый крупнокристаллический осадок ромбической системы.

Следует считать, что смешанные кристаллы состава $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ могут быть и моноклинной и ромбической модификации; соединения же с большим содержанием $PbCrO_4$ выделяются в моноклинной, а с большим содержанием $PbSO_4$ — в ромбической системах.

На характер кристаллической системы крона большое влияние оказывают также и условия осаждения пигмента, причем это особенно заметно в случае изоморфной смеси с приблизительно одинаковым содержанием компонентов (например, $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$). К факторам, способствующим сохранению ромбической системы, относятся: низкая температура осаждения, нейтральная среда, наличие в растворе избытка солей свинца, присутствие ряда соединений: гидрата окиси алюминия, фосфата алюминия, тартрата свинца, а также некоторых защитных коллоидов. При соблюдении этих условий удается получить в ромбической системе изоморфные смеси даже с небольшим содержанием $PbSO_4$. К факторам, ускоряющим переход ромбической системы в моноклинную, относятся: высокая температура осаждения, кислая среда, присутствие ряда солей, присутствие зародышей и др. Ускоряющее действие температуры в зависимости от содержания в смеси сульфата свинца ясно из следующего.

Температура перехода, °C	3	10	21	54	70
Содержание $PbSO_4$, %	20	40	55	70	80

Приведенные данные вполне удовлетворительно объясняют большинство явлений, происходящих при осаждении свинцовых кронов.

Потемнение хромата свинца после осаждения связано с неустойчивостью ромбической модификации, окрашенной в лимонно-желтый цвет, и ее перекристаллизацией под действием воды, света и температуры в темно-желтую моноклинную модификацию.

Действие сульфата свинца обусловлено его способностью образовать с хроматом свинца смешанные кристаллы ромбической системы, обладающие светло-желтым цветом. Но, вместе с тем, в последние годы накопилось много данных, показывающих влияние и других факторов на свойства свинцовых кронов.

Так, большинство кронов, вырабатываемых заводами, относится к моноклинной системе, между тем для них также характерно изменение цвета под действием сульфата свинца. Приходится предположить, что ромбическая система переходит в моноклинную не сразу, а через ряд промежуточных ступеней, которые должны рассматриваться как деформированные состояния моноклинной системы. Действие сульфата свинца по этому предположению заключается не только в стабилизации ромбической системы, но и в деформации решетки моноклинной системы, в связи с чем его влияние на цвет хромата свинца сказывается и после перекристаллизации.

Значительное влияние на свойства кронов оказывает их микроструктура, т. е. форма и размеры частиц. Было установлено [11, 12], что игольчатая форма кристаллов не является обязательным признаком моноклинной системы, так как в зависимости от состава и условий образования эти крона могут быть получены как в виде игл, так и в виде зерен. Игольчатые и зернистые кристаллы даже одной и той же моноклинной модификации различаются по своим свойствам. Так, например, игольчатые крона не изменяются даже при весьма длительном их нагревании при 400°, а зернистые крона при этом спекаются и цвет их сильно изменяется.

Микроструктура и размер частиц кронов зависит от условий образования пигмента, а именно: от температуры растворов при осаждении, скорости размешивания, состава и pH среды, а также времени вызревания осадка после осаждения, т. е. длительности его пребывания в маточном растворе («старения»). Обычно подбирают условия получения таким образом, чтобы пигмент обладал необходимой микроструктурой (в основном, игольчатой) и оптимальным размером кристаллов, который обеспечивает необходимые свойства пигмента (цвет, светостойкость, укрывистость, оттенок и др.). При меньшем размере частиц пигмент недостаточно стоек, при большем — снижается его укрывистость и интенсивность. При соответствующих условиях размер кристаллов может быть очень большим [11, 13].

На рис. 104, 105, 106 показаны частицы кронов под микроскопом и электронным микроскопом.

В табл. 37, 38 показано влияние условий осаждения и «старения» на размер частиц или, что в основном то же, на удельную поверхность пигмента (значения удельной поверхности даны в относительных единицах).

Наибольшее влияние оказывает кислотность среды и длительность пребывания осадка в этой среде. Из кислот наиболее активной является соляная и азотная и наименее — уксусная.

Кислоты влияют не только на микроструктуру и размер частиц кронов, но и на их другие свойства. В табл. 39 показано влияние различных количеств уксусной, соляной и азотной кислот на цвет и укрывистость хромата свинца [11].

В приведенных опытах нейтральные соли свинца — ацетат, нитрат и хлорид — осаждались монохроматом калия, бихроматом и хромовым ангидридом. Соли или кислоты, образующиеся в результате реакции обменного разложения, оставались в маточном растворе и оказывали влияние на свойства хромата свинца.

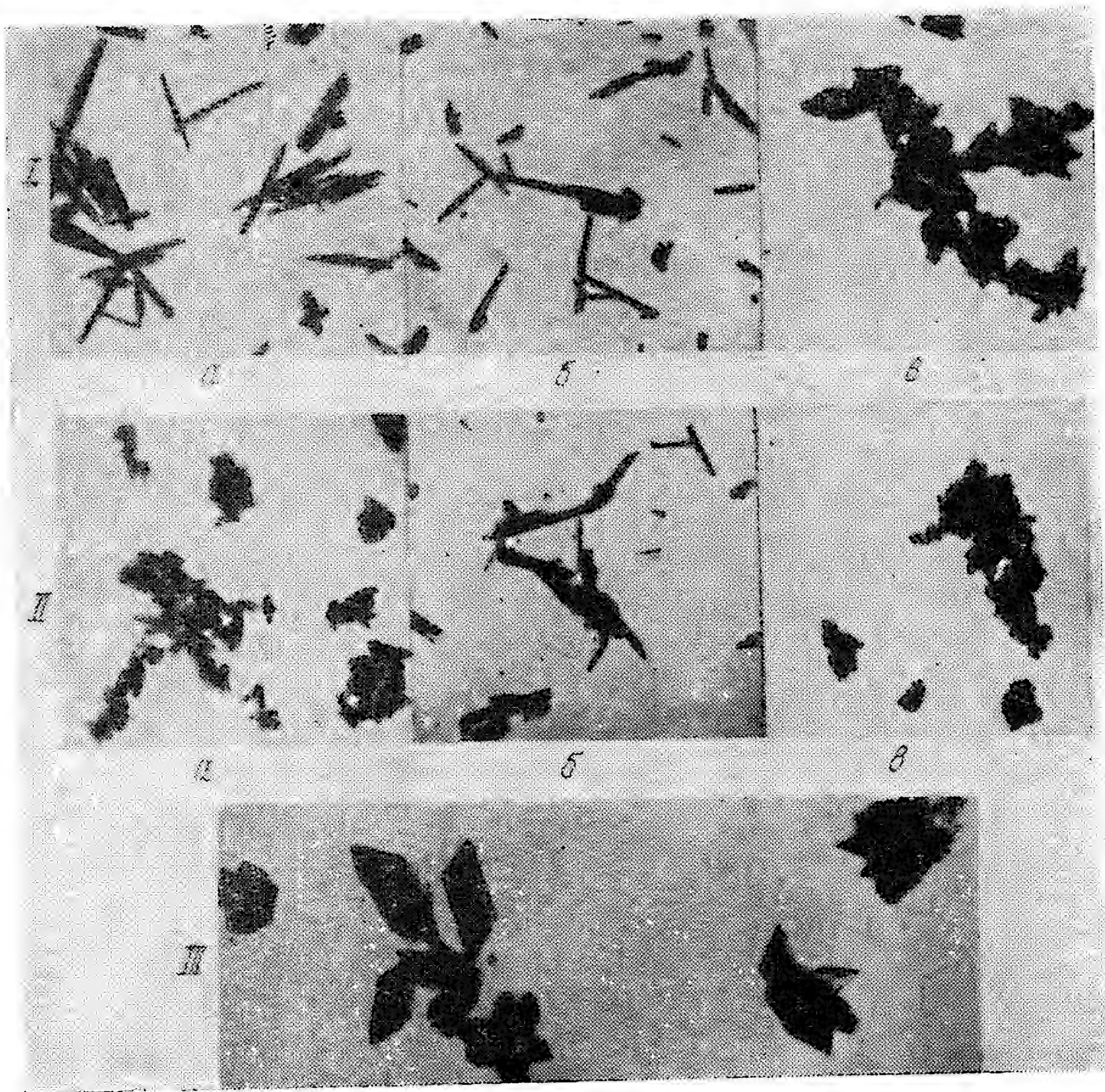


Рис. 104. Частицы свинцовых кронов под электронным микроскопом:

I — лимонные крона; *II* — средние крона, *а* — ацетатные, *б* — нитратные, *в* — хлорокисные; *III* — крупные алмазоподобные кристаллы.

Наиболее сильное влияние оказывает соляная кислота из-за ее способности растворять $PbCrO_4$, вследствие чего происходит укрупнение частиц, ухудшение цвета (покраснение) и укрывистости. Действие азотной кислоты менее сильное; уксусная кислота не изменяет свойства хромата свинца.

В изоморфных смесях хромата и сульфата свинца реакционная среда не оказывает столь сильного влияния, однако и в этом случае

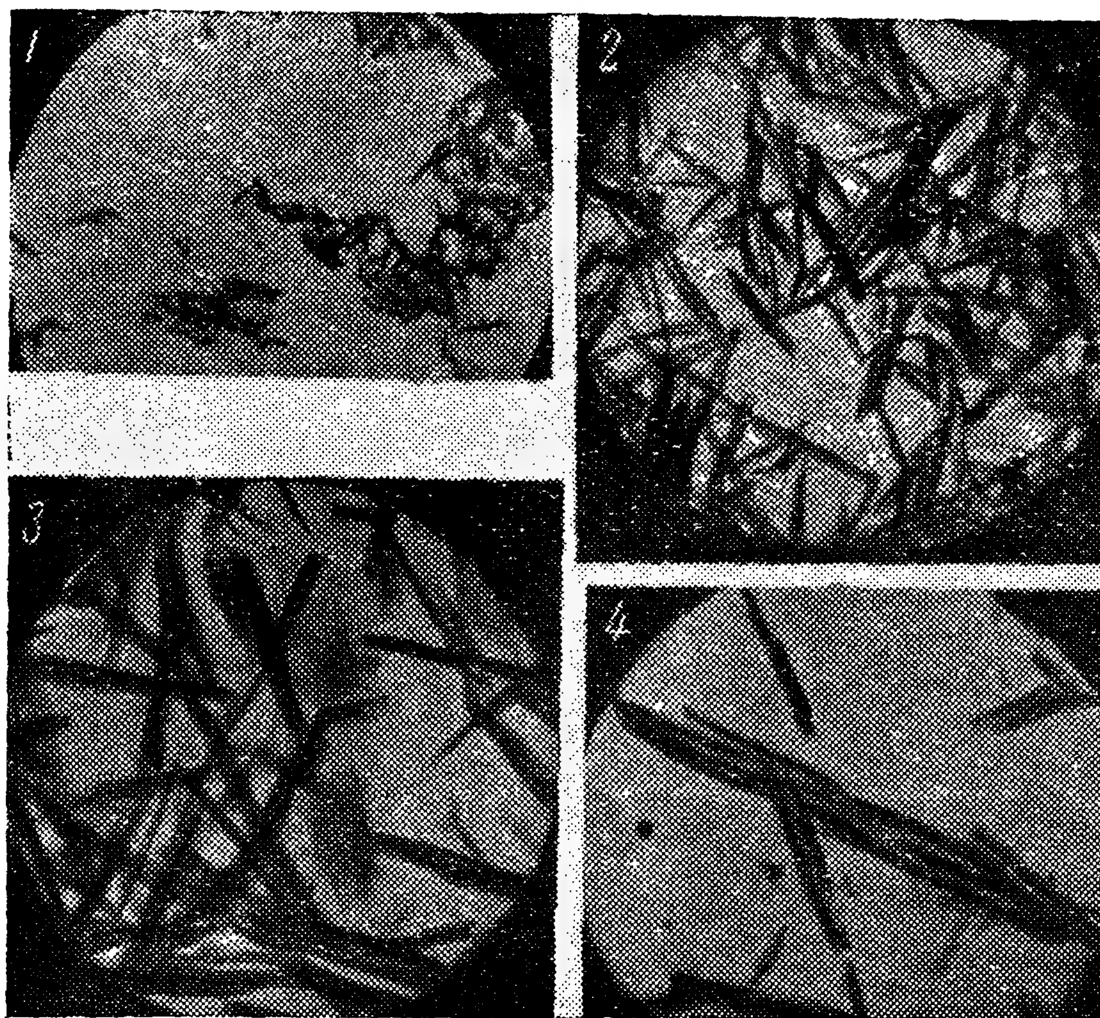


Рис. 105. Частицы свинцовых кронов при высокой температуре осаждения (100°) под микроскопом (× 600):

1 — $PbCrO_4$; 2 — 81% $PbCrO_4$ и 19% $PbSO_4$; 3 — 68% $PbCrO_4$ и 32% $PbSO_4$; 4 — 35% $PbCrO_4$ и 65% $PbSO_4$.

некоторое влияние иногда проявляется, например наблюдается покраснение и ухудшение пигментных свойств под действием некоторых солей: хлоридов натрия и кальция и др.

ТАБЛИЦА 37

Условия осаждения	Удельная поверхность
Температура осаждения:	
20°	36,3
25°	34,1
30°	32,4
Без размешивания	20,7
Размешивание вручную	26,5
Механическое размешивание	36,0
pH среды при осаждении:	
3,6	20,8
5,0	34,1

Свинцовые крона под действием света приобретают зеленоватый оттенок и темнеют. Причины несветостойкости свинцовых кронов

недостаточно выяснены. Позеленение, по-видимому, связано с восстановлением шестивалентного крона CrO_4^{2-} в трехвалентный Cr_2O_3 и наблюдается у всех кронов: цинкового, стронциевого и др. По-

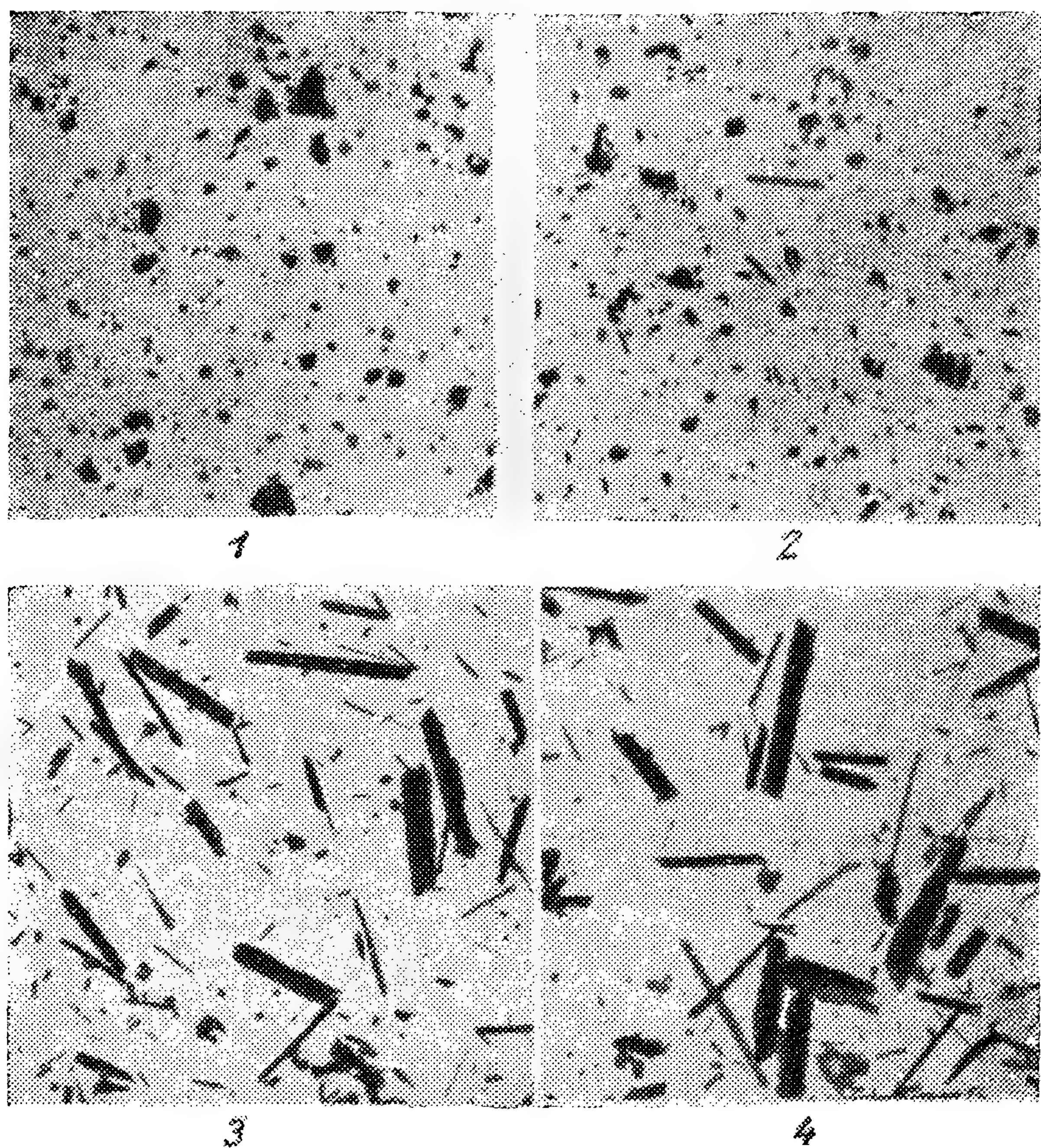


Рис. 106. Рост частиц свинцового крона во время вызревания:

1 — через 25 сек.; *2* — через 10 мин.; *3* — через 33 мин.; *4* — через 2 часа 15 мин.

Снимки сделаны под электронным микроскопом (× 11000).

темнение наблюдается только у свинцовых кронов и, вероятно, связано с образованием перекиси свинца PbO_2.

ТАБЛИЦА 38

Состав среды	Удельная поверхность		
	через 1 час	через 2 часа	через 24 часа
Маточный раствор	20,5	17,0	13,6
$5 \cdot 10^{-4}$ молей $Pb(NO_3)_2$	22,0	22,6	16,0
$5 \cdot 10^{-4}$ молей K_2CrO_4	23,0	17,0	15,0
Спирт	27,0	27,0	27,0
10^{-3} молей HNO_3	17,0	12,3	11,2

ТАБЛИЦА 39

Исходная соль свинца	Исходный хромат	Состав реакционной среды	Цветовая характеристика			Укрывистость, $г/м^2$	Маслоемкость
			λ	p	r		
$Pb(CH_3COO)_2$	K_2CrO_4	CH_3COOK	585	82	58	35	30
»	$K_2Cr_2O_7$	$CH_3COOH + CH_3COOK$	584	84	56	36	28
»	CrO_3	CH_3COOH	584	85	62	29	30
$PbCl_2$	K_2CrO_4	KCl	586	88	58	36	23
»	$K_2Cr_2O_7$	$HCl + KCl$	587	86	52	57	17
»	CrO_3	HCl	590	85	45	97	14
$Pb(NO_3)_2$	K_2CrO_4	KNO_3	584	84	62	32	35
»	$K_2Cr_2O_7$	$HNO_3 + KNO_3$	584	83	47	32	27
»	CrO_3	HNO_3	584	85	43	50	17

По современным представлениям, восстановление крона рассматривается как фотохимический процесс [14]. Разложение крона может быть представлено уравнением:



$$2PbCrO_4 \longrightarrow PbO \cdot Cr_2O_3 + Pb + 2O_2$$

Потемнение связано с темным цветом хромита свинца $PbO \cdot Cr_2O_3$ и с окислением свинца:



$$Pb + O_2 \longrightarrow PbO_2$$

Органические вещества ускоряют реакцию фотохимического восстановления, так как они вступают во взаимодействие с выделяющимся атомарным кислородом. Светостойкость свинцовых кронов зависит в значительной степени от pH среды и длительности старения осадка, причем пигменты с хорошей светостойкостью получаются лишь при достаточной кислотности среды. В соответствии с этим светостойкость кронов находится в зависимости от состава исходной соли свинца. Наименее стойкими являются крона из ацетата свинца, наиболее стойкими — из нитрата и хлорида свинца.

В последнее время удалось повысить светостойкость кронов и из ацетата свинца путем введения в состав раствора при осаждении некоторых добавок, к которым относятся соединения алюминия, олова и, в особенности, титана. Рекомендуется также введение в суспензию крона хлорида или сульфата сурьмы в количестве примерно 4%.

Значительный эффект оказывает добавление к готовым свинцовым кронам цинковых белил; при этом во многих случаях потемнения вообще не происходит.

Механизм действия указанных добавок на светостойкость свинцовых кронов в литературе не освещен. Возможно, что это влияние обусловлено фотохимической активностью добавок, выражающейся

в их окислительном действии, что должно тормозить фотохимическое восстановление хромата свинца. Это объяснение применимо, во всяком случае, к окиси цинка и двуокиси титана, для которых окислительная фотохимическая активность известна.

Технологический процесс

Процесс производства кронов состоит из следующих операций:
1) приготовление раствора хромовой смеси;
2) приготовление раствора соли свинца;
3) осаждение крона;
4) промывка пигмента, фильтрация и сушка;
5) размол и упаковка.

Хромовую смесь получают путем смешения водного раствора калиевого или натриевого хромпика (последнего преимущественно как более дешевого) с серной кислотой; часто вместо серной кислоты применяют водный раствор сернокислого натрия. При производстве светло-лимонного крона серную кислоту частично или полностью заменяют сернокислым алюминием с целью стабилизации ромбической системы хромовокислого свинца.

Хромовую смесь приготовляют следующим образом: растворяют хромпик в 3—4-кратном количестве горячей воды (50—60°) и затем добавляют остальные ингредиенты. Добавление серной кислоты должно производиться с соблюдением всех необходимых предосторожностей.

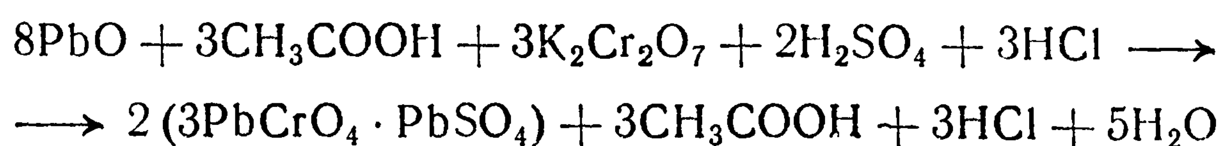
В качестве соединений свинца применяют уксуснокислые, азотнокислые и хлористые соли свинца и реже — свинцовые белила. Все соли свинца получают обработкой глета или металлического свинца соответствующей кислотой.

Раньше применяли преимущественно средний уксуснокислый свинец $Pb(CH_3COO)_2$, так как он хорошо растворим в воде и при взаимодействии с хромпиком и серной кислотой выделяет уксусную кислоту, в которой крон не растворяется. В дальнейшем стали применять основные уксуснокислые соли свинца, которые также растворимы в воде, но для их получения расходуется значительно меньшее количество уксусной кислоты. В качестве самостоятельных соединений существуют лишь две основные соли состава: $3Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$ и $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O$.

При производстве кронов применяют двухосновную соль состава $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O$ и ее смесь с различными количествами нейтральной соли $Pb(CH_3COO)_2$. Расход уксусной кислоты для получения двухосновной соли составляет 18—20% по отношению к глету вместо 54% для нейтральной соли.

Оказалось также, что для получения кронов количество уксусной кислоты может быть снижено даже до 7—10% от веса глета. При этом глет растворяется неполностью: часть его образует

основную соль, а часть остается в неизменном виде. С хромовой смесью эта суспензия легко реагирует вследствие того, что уксусная кислота, освобождающаяся при взаимодействии основных уксуснокислых солей с серной кислотой, постепенно переводит неизмененный глет в основную соль. Процесс получения крона в этом случае может быть представлен следующей реакцией:



$$8PbO + 3CH_3COOH + 3K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 + 3HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(3PbCrO_4 \cdot PbSO_4) + 3CH_3COOH + 3HCl + 5H_2O$$

Здесь фактически глет непосредственно реагирует с хромпиком или хромовой смесью, уксусная кислота служит лишь активатором. Для связывания же калия из хромпика применяется соляная кислота. *

Уксуснокислые соли обычно получают путем обработки глета уксусной кислотой. Часто также применяют обработку гранулированного металлического свинца уксусной кислотой с окислением его кислородом воздуха; при этом возможно получение как нейтральной, так и основной соли, например суммарного состава $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$.

Уксуснокислые соли свинца из глета получают следующим образом: в 5—7% раствор уксусной кислоты медленно, при постоянном размешивании, добавляют глет, подогревают суспензию до 70—80° и размешивают в течение 2—3 час. до окончания реакции. Одноосновная соль при этом полностью находится в растворе, двухосновная — частью (60—70%) в растворе, частью в виде белого осадка, а многоосновные соли (получаемые с 7—10% уксусной кислоты) — преимущественно в осадке. Полного растворения двухосновной соли можно достигнуть в присутствии большего количества воды (6,5—7-кратного от веса глета).

Глет можно обрабатывать уксусной кислотой и без нагревания. Необходимо учесть, что в этом случае при недостаточном количестве воды суспензия густеет и довольно быстро затвердевает в камнеподобную массу, которую с трудом удается удалить из бака.

Уксуснокислые соли свинца, полученные из глета, содержат небольшое количество металлического свинца (примесь, содержащаяся в глете), вследствие чего раствор соли свинца сливают в реактор только после отстаивания.

Уксуснокислые соли свинца из металлического свинца обычно получают в башнях, в которых гранулированный свинец орошается

* Из очень дисперсного глета можно получить крон даже без уксусной кислоты:



$$2PbO + K_2Cr_2O_7 + 2HCl \longrightarrow 2PbCrO_4 + 2KCl + H_2O$$

Этот способ самый дешевый, однако его практическое применение ограничено из-за отсутствия надежных способов получения высокодисперсного глета.

уксусной кислотой и окисляется кислородом воздуха, продуваемым через башню.

Иногда для этой цели применяют систему из двух баков, снабженных деревянными решетками (для поддерживания гранулированного свинца) и вибрирующим устройством. 30% раствор уксусной кислоты перекачивают из одного бака в другой через каждые 4 часа.

Процесс протекает при комнатной температуре и длится от 4 до 5 дней, в течение которых свинец окисляется кислородом воздуха и растворяется в уксусной кислоте с образованием одноосновной соли состава $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$.

Хлористый свинец $PbCl_2$ получают обработкой глета соляной кислотой. С целью ускорения процесса глет вначале взмучивают в воде и обрабатывают небольшим количеством уксусной кислоты и лишь затем соляной кислотой.

Применяют также основную хлористую соль, так называемую хлорокись свинца. В качестве самостоятельных соединений известны две основные хлористые соли свинца $PbCl_2 \cdot PbO$ и $PbCl_2 \cdot 6PbO$. Их получают, например, при осаждении соли свинца $Pb(NO_3)_2$ смесью хлористого натрия и едкого натра, причем соединение $PbCl_2 \cdot PbO$ образуется при малом содержании в растворе едкого натра $\left(\frac{NaOH}{NaCl} < 1\right)$, соединение $PbCl_2 \cdot 6PbO$ — при большом содержании едкого натра $\left(\frac{NaOH}{NaCl} \geqslant 1\right)$; соединение $PbCl_2 \cdot 6PbO$ является единственным многоосновным оксихлоридом свинца.

Для технических целей большей частью применяют соединение $PbCl_2 \cdot 6PbO$, которое получают путем обработки глета раствором поваренной соли. При этом происходит реакция:



$$7PbO + 2NaCl + H_2O \longrightarrow PbCl_2 \cdot 6PbO + 2NaOH$$

При увеличении количества поваренной соли состав основной соли не меняется. Несмотря на это, в литературе рекомендуется обработка с значительно большим количеством NaCl.

Хлорокись свинца $PbCl_2 \cdot 6PbO$ лучше приготовлять в шаровой мельнице, в которой реакция образования хлорокиси происходит наиболее полно. Однако при соблюдении определенного режима работы хлорокись свинца можно получить и в обычных баках.

В бак для растворения загружают 13—14 вес. ч. поваренной соли, 150 вес. ч. воды и затем медленно, при энергичном размешивании — 100 вес. ч. глета. Через короткое время (20—30 мин.) глет начинает набухать и вся масса густеет. Чтобы предупредить сильное загустевание и даже затвердение суспензии, к ней необходимо добавить некоторое количество воды. Размешивание продолжают 2—3 часа и в течение этого времени 3—4 раза добавляют воду.

Общее количество воды к концу процесса доходит до 200—300 вес. ч.

Если всю воду (300 вес. ч.) добавить сразу, то реакция образования хлорокиси сильно замедляется и может даже совсем приостановиться.

По окончании реакции (что определяется по побелению массы) хлорокись, полученную тем или иным способом, сливают в реактор и промывают 2—3 раза декантацией для удаления образовавшейся щелочи.

Азотнокислый свинец $Pb(NO_3)_2$ получается обработкой глета или металлического свинца азотной кислотой:



$$PbO + 2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2O$$



$$Pb + 2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2$$

Наибольшее практическое значение имеет метод обработки азотной кислотой металлического свинца. Свинец хорошо растворяется в азотной кислоте, скорость растворения зависит от удельной поверхности свинца, концентрации азотной кислоты и температуры растворения. Обычно применяют гранулированный свинец с размерами гранул 2—5 *мм*, которые образуются при медленном вливании расплавленного свинца в холодную воду. Гранулы свинца обрабатывают 10—20%-ной HNO_3 при 60—80°, при этом получаются растворы азотнокислого свинца концентрации 18—32%. Растворение обычно производят в цилиндрических аппаратах типа колонн, изготовленных из нержавеющей стали и снабженных паровой рубашкой. Растворение свинца может быть оформлено в виде непрерывного процесса с постоянной подачей азотной кислоты и загрузкой металлического свинца через короткие промежутки времени с таким расчетом, чтобы уровень его в аппарате сохранился более или менее постоянным. Съем раствора в аппарате непрерывного действия в *кг/час* Pb^{2+} с 1 *л* колонны при установившемся режиме приводится в табл. 40 [15].

ТАБЛИЦА 40

Концентрация азотной кислоты, %	Температура, °С				
	50	60	70	80	90
10	0,49	0,72	1,05	1,48	2,08
15	—	0,71	1,40	2,34	2,95

Контроль и автоматическое регулирование процесса растворения осуществляется наилучшим образом по концентрации водородных ионов, которая при полностью или почти полностью завершенной реакции соответствует pH = 2,5 — 3,0; значение pH при наличии в растворе свободной кислоты сильно возрастает.

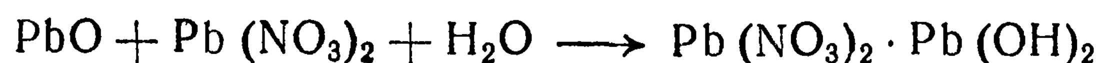
Для производства кронов применяются также основная азотнокислая соль свинца $Pb(NO_3)_2$, $Pb(OH)_2$,* которая образуется при

* Помимо одноосновной соли, известна также и пятиосновная азотнокислая соль свинца состава $Pb(NO_3)_2 \cdot 5Pb(OH)_2$. При добавлении к раствору средней соли $Pb(NO_3)_2$ едкого натра одноосновная соль образуется при pH раствора 5—7, а пятиосновная соль при pH = 7—12 [16].

обработке глета расчетным количеством азотной кислоты или нитрата свинца:



$$2PbO + 2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$$



$$PbO + Pb(NO_3)_2 + H_2O \longrightarrow Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$$

Основная соль может быть также получена обработкой металлического свинца разбавленной азотной кислотой (например, 4—5%-ной), с одновременной продувкой через раствор воздуха для окисления свинца:



$$2Pb + 2HNO_3 + O_2 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$$

По некоторым данным, при этом происходит также побочная реакция восстановления металлическим свинцом нитрата в нитрит, в результате чего вместо основного нитрата свинца образуется основная соль нитрат-нитрит свинца примерного состава $5Pb(NH)_2 \cdot 3Pb(NO_3)_2 \cdot 2Pb(NO_2)_2$.

Растворимость основного нитрата свинца в холодной воде небольшая, но она сильно возрастает с повышением температуры:

Температура, °С	25	50	70	85	98
Растворимость, %	1,15	3,12	6,73	10,8	17,7

Основную соль из металлического свинца получают таким же образом, как и среднюю, но при этом снижают концентрацию кислоты до 4—5%, а температуру обработки, ввиду плохой растворимости основного нитрата свинца, повышают до 95—100°, причем через колонну, в которой происходит растворение, пропускают ток воздуха [15].

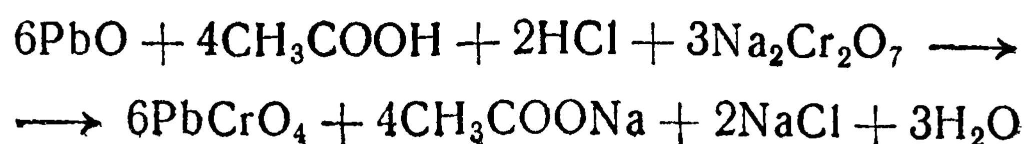
При получении основной соли из глета его предварительно размешивают с небольшим количеством воды при комнатной температуре с целью его гидратации и повышения реакционной способности и затем обрабатывают в стальном футерованном баке азотной кислотой при 50°.

Рецептуру для производства кронов составляют путем расчета по соответствующим уравнениям реакций. Например, для крона желтого среднего состава $PbCrO_4$, получаемого из одноосновного уксуснокислого свинца, пользуются следующим уравнением реакции:



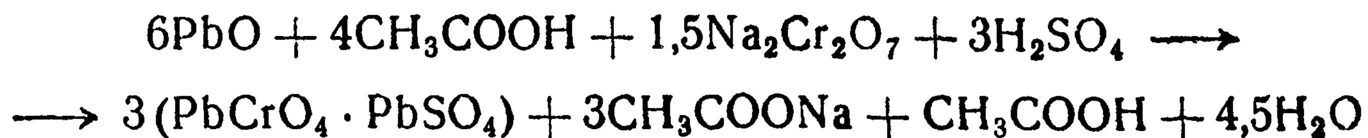
$$2PbO + 2CH_3COOH + Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2PbCrO_4 + 2CH_3COONa + H_2O$$

Для этого же крона, получаемого из двухосновного уксуснокислого свинца, рецептуру рассчитывают по уравнению реакции:



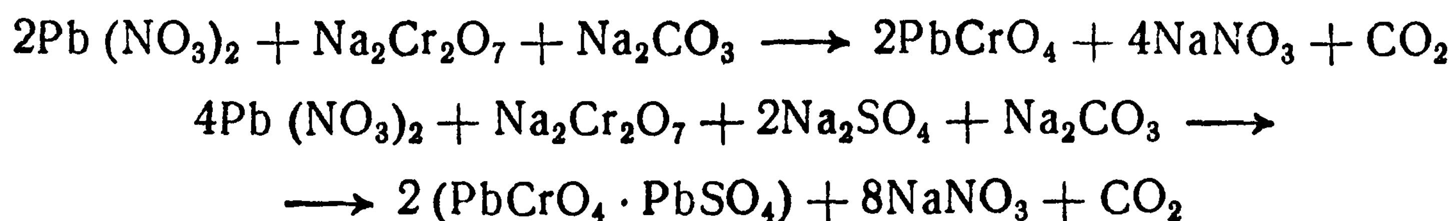
$$6PbO + 4CH_3COOH + 2HCl + 3Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 6PbCrO_4 + 4CH_3COONa + 2NaCl + 3H_2O$$

Для лимонного крона состава $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$, получаемого из двухосновного свинца:



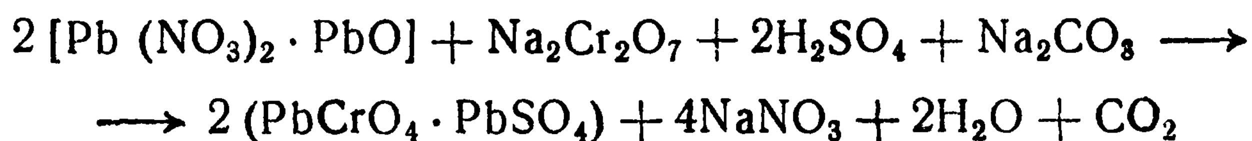
$$6PbO + 4CH_3COOH + 1{,}5Na_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3(PbCrO_4 \cdot PbSO_4) + 3CH_3COONa + CH_3COOH + 4{,}5H_2O$$

Для желтого и лимонного кронов, получаемых из азотнокислого свинца:



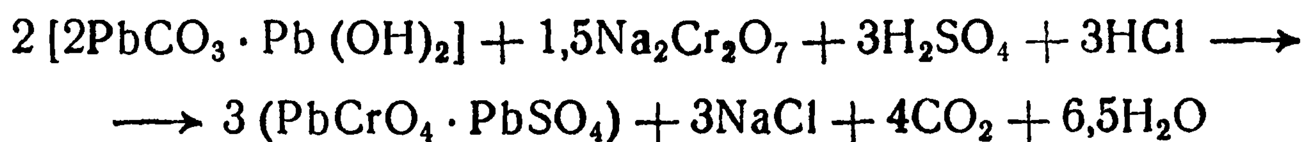
$$2Pb(NO_3)_2 + Na_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2PbCrO_4 + 4NaNO_3 + CO_2$$
$$4Pb(NO_3)_2 + Na_2Cr_2O_7 + 2Na_2SO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(PbCrO_4 \cdot PbSO_4) + 8NaNO_3 + CO_2$$

Для этих же кронов, получаемых из одноосновного азотнокислого свинца:



$$2[Pb(NO_3)_2 \cdot PbO] + Na_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(PbCrO_4 \cdot PbSO_4) + 4NaNO_3 + 2H_2O + CO_2$$

Для лимонного крона, получаемого из свинцовых белил:



$$2[2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2] + 1{,}5Na_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 + 3HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3(PbCrO_4 \cdot PbSO_4) + 3NaCl + 4CO_2 + 6{,}5H_2O$$

При получении кронов из высокоосновных солей свинца (двухосновной уксуснокислой соли, свинцовых белил, хлорокиси свинца) в реакционную среду необходимо ввести дополнительное количество кислоты для связывания калия хромпика; обычно для этих целей применяют соляную и азотную кислоты, а иногда и серную.

При работе с нейтральными солями $Pb(NO_3)_2$ и $PbCl_2$ в результате реакции образуется азотная или соляная кислота, которая растворяет значительное количество пигмента. Во избежание этого серная кислота заменяется сернокислым натрием, а хромпик нейтрализуется содой.

Осаждение кронов должно производиться в кислой среде с целью получения после вызревания пигментов с определенной микроструктурой, т. е. с определенной формой и размером частиц. pH среды во время осаждения обычно поддерживается в пределах 6,5—7,5 для темных кронов, 5,0—6,0 для средни, 4,0—4,5 для светлых и 2,0—3,0 для лимонных кронов. В связи с этим необходимо предусмотреть в рецептуре избыток кислоты для создания определенной кислотности. Большей частью для этих целей применяют соляную, иногда и азотную кислоты, так как лишь в присутствии минеральных кислот можно достигнуть значений pH, необходимых для получения светлых сортов крона.

Соляную кислоту, если она необходима для нейтрализации и создания кислой среды, большей частью добавляют к свинцовой

соли, иногда к хромовой смеси. Следует отметить, что соляную кислоту в этом случае можно заменить серной.

В состав рецептов входят также соединения, добавляемые с целью стабилизации ромбической системы светло-лимонного крона, в основном гидрат окиси алюминия, фосфорнокислый алюминий и виннокислый свинец; количество этих соединений обычно берется по практическим данным.

Цвет крона преимущественно зависит от состава, однако определенное влияние оказывают и условия осаждения. Как правило, снижение кислотности усиливает красноватый оттенок. Неблагоприятно влияет на цвет крона наличие в нем непрореагировавшего глета или основных солей, а также присутствие в маточном растворе при осаждении избытка хромпика. В этом случае получаются более темные крона с красноватым оттенком.

Температура осаждения в пределах 20—80° не оказывает существенного влияния на оттенок пигмента в насыщенных накрасках, но проявляется при разбеле: с повышением температуры крон приобретает розовый оттенок. Лимонный и средний крона обычно осаждают при 20—25°, а темный при 50°.

При осаждении светлых кронов рекомендуется иметь в растворе небольшой избыток соли свинца.

Средний крон осаждается в виде кристаллов ромбической системы, но при пребывании в маточном растворе и промывке происходит перекристаллизация в моноклинную систему. Темный крон стремятся сразу получать в моноклинной системе. Светло-лимонный крон остается в ромбической системе и после сушки.

После осаждения перемешивают суспензию для вызревания осадка, т. е. приобретения частицами необходимого размера и микроструктуры.

Осаждение кронов осуществляется в реакторе, куда вначале добавляют воду, затем раствор соли свинца и, наконец, хромовую смесь. Иногда, при получении темных кронов, приливают раствор соли свинца в раствор хромпика. Слив растворов производят в течение 1—2 час., а после слива перемешивают суспензию в течение 2—3 час. с целью вызревания осадка. Общее количество воды в реакторе колеблется в пределах 15—25-кратного по отношению к весу полученного крона.

При нормальном ходе процесса и при правильно составленной рецептуре маточный раствор после осаждения не должен содержать хромпика и может содержать лишь следы свинцовой соли.

Для контроля процесса осаждения крона небольшое количество суспензии из реактора отфильтровывают и в фильтрате определяют количество хромпика колориметрически.

Присутствие свинца в фильтрате определяют обычными методами. При наличии в растворе более 0,5 *г/л* хромпика или заметных количеств свинца их осаждают добавлением в первом случае свинцовой соли, а во втором — хромпика.

Во время осаждения контролируют pH среды и температуру раствора. После осаждения и вызревания рекомендуется довести pH среды до 5,5—7,0 с целью прекращения дальнейшего роста кристаллов.

Точное соблюдение температуры осаждения, pH среды, условий вызревания, а также интенсивное перемешивание являются основными условиями получения стандартного продукта [17].

В табл. 41 в качестве примера приведены рецептуры получения кронов, принятые на практике (в вес. ч.) (см. стр. 328).

Светло-лимонный крон можно также получать по следующим рецептурам (в вес. ч.):

Гидрат окиси алюминия	50
Глет	223
Азотная кислота	76
Соляная кислота	28
Хромпик натриевый	74
Сернокислый алюминий	85
Сода	59

или:

Двухосновная соль свинца в пересчете на PbO	223
Хромпик натриевый	100
Сернокислый алюминий	61
» »	25
Сода	12

По окончании процесса образования крона его необходимо промыть для удаления всех водорастворимых солей, образующихся при его получении. Промывку крона можно производить декантацией или репульпацией с фильтрацией; последнее следует предпочесть, так как крон очень хорошо фильтруется, отстаивается же он недостаточно быстро. Это относится особенно к кронам моноклинной модификации игольчатой микроструктуры, промывка которых декантацией иногда вообще невозможна. В этом случае рекомендуется промывка репульпацией.

Содержание водорастворимых солей в фильтрате после окончания промывки не должно превышать 2—3 *г/л*.

Отжатую пасту промытого крона сушат при 70—80°. Сухой крон упаковывают в виде кусков в бочки или предварительно размалывают в дезинтеграторе или коллоплексе и упаковывают.

Оборудование для получения кронов состоит из баков для растворения сырья, реакторов для осаждения и аппаратуры для промывки, фильтрации, сушки и размола пигмента. Размер аппаратов зависит от объема производства и обычно колеблется в пределах 3—10 $м^3$ для растворительных баков и 10—20 $м^3$ для реакторов.

Реакторы, а также баки для растворения сырья — большей частью стальные, футерованные. Промывка кронов в производствах

ТАБЛИЦА 41

Состав	Светло-лимонный		Светлый		Средний		Темный
Свинец металлический	207	207	207	207	207	207	207
Уксусная кислота	60	60	60	60	60	60	60
Соляная кислота	73	—	—	12,7	73	—	25,4
Хромпик натриевый	80	80	100	100	128	128	147
Серная кислота	—	—	13,2	36	—	15	—
Квасцы алюмо-калиевые	—	14	18,6	—	—	—	—
Сода	26	—	—	—	48	—	—
Сернокислый натрий $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	140	—	—	—	51	—	—

	Светло-лимонный	Светлый	Средний	Светлый	Средний	Темный
Глет свинцовый	223	223	223	223	223	223
Уксусная кислота	16	16	16	80	80	80
Соляная кислота	19,5	19,5	23,0	—	—	—
Хромпик натриевый	60	100	128	100	128	147
Серная кислота	64	36	15,8	44,5	23,4	—

	Светлый	Средний	Темный
Хлорокись свинца в пересчете на PbO	223	223	223
Азотная кислота	6,3	6,3	6,3
Соляная кислота	6,3	18,9	12,6
Хромпик натриевый	100	128	147
Серная кислота	54	21,8	—
Одноосновной азотнокислый свинец $PbNO_3 \cdot PbO$, в пересчете на PbO	223	223	223
Хромпик натриевый	100	128	147
Серная кислота	33	14	—

небольшого масштаба осуществляется методом декантации с последующей фильтрацией промытого крона на фильтрпрессах, где производится также окончательная отмывка пигмента от солей.

В современных модернизированных производствах большого масштаба в качестве фильтрующих аппаратов применяются непрерывно действующие барабанные вакуум-фильтры, а промывка производится более совершенным методом — репульпацией. Производительность барабанного вакуум-фильтра, при разрежении 400—500 *мм* рт. ст. и концентрации суспензии крона 140—150 *г/л*, составляет 50—60 *кг/час* с 1 $м^2$ фильтрующей поверхности; при этом получается паста с влажностью 40—45%.

Сушка кронов производится в сушилках периодического и непрерывного действия. К первым относится вакуум-сушилка типа Венулет с паровым обогревом (рис. 107). Длительность цикла в этой сушилке составляет 5—6 час., производительность сушилки диаметром 1,25 *м* и длиною 4,0 *м* при вакууме 600—650 *мм* рт. ст. составляет 2,5—3,0 *т* сухого продукта в сутки.

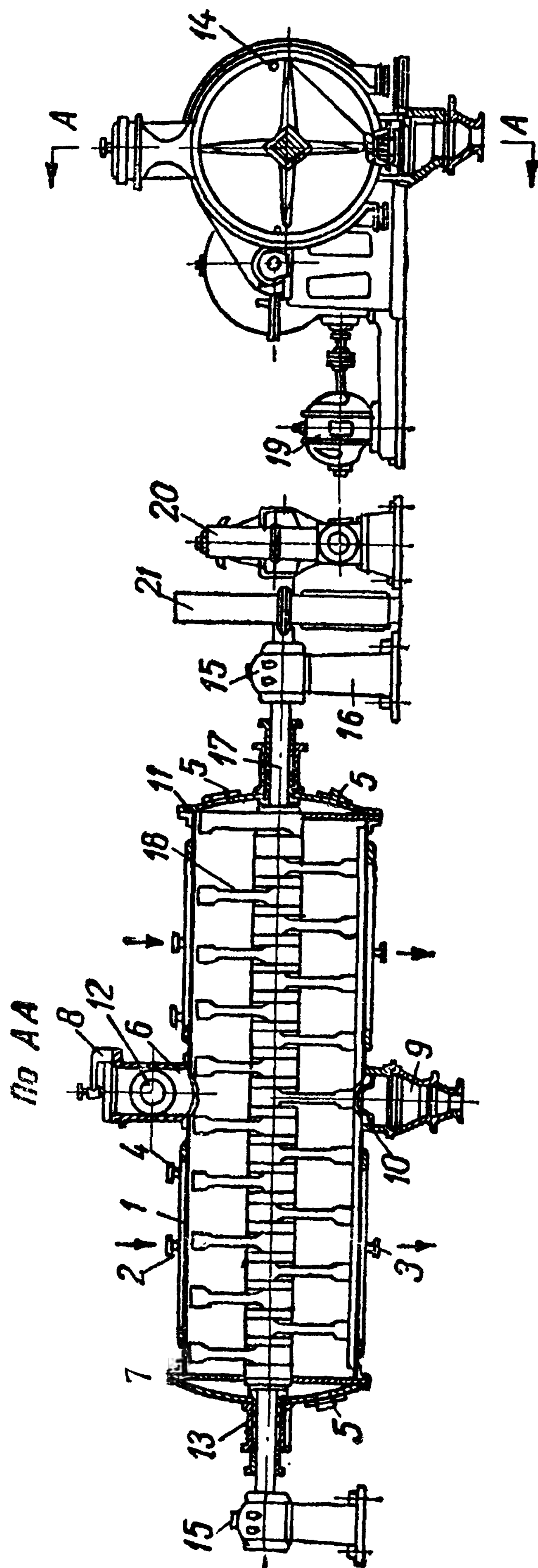
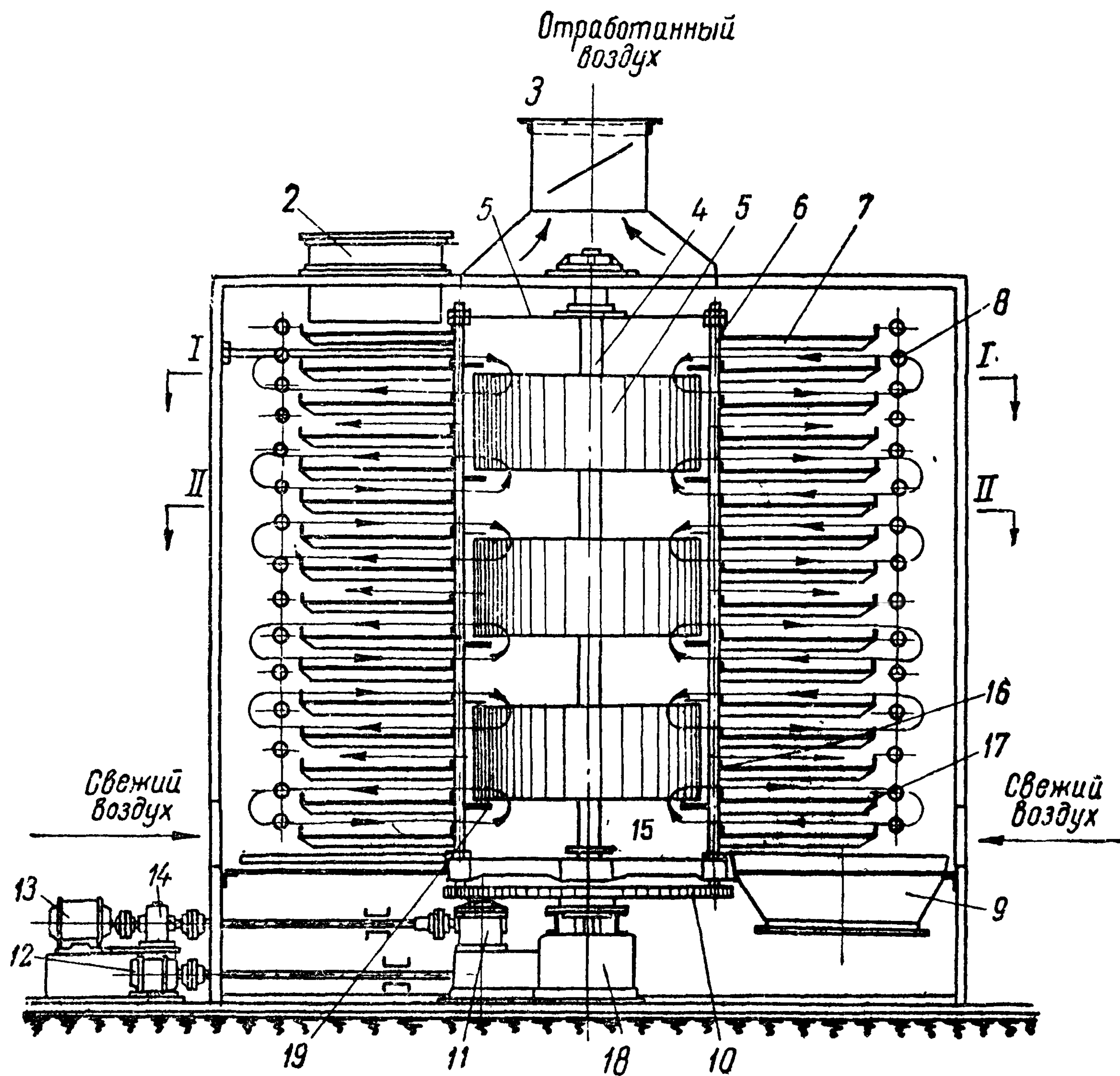


Рис. 107. Вакуум-сушилка типа Венулет:

1 — корпус с рубашкой; *2* — штуцер для подачи пара; *3* — штуцер для отвода конденсата; *4* — воздушник; *5* — смотровой люк; *6* — загрузочный люк; *7, 11* — крышки; *8* — кронштейн; *9* — разгрузочный люк; *10* — клапан; *12* — штуцер для отвода паро-газовой смеси; *13* — сальник; *14* — скалка; *15* — подшипник; *16* — стойка; *17* — вал; *18* — лопасть; *19* — электродвигатель; *20* — редуктор; *21* — зубчатая передача.

К сушилкам непрерывного действия относятся турбинно-полочная (рис. 108) с формующим питателем для производства большого масштаба (эта сушилка является наиболее совершенным типом) и вальцово-ленточная для производства сравнительно небольшой мощности.

В качестве сушильного агента в этих сушилках применяется воздух, нагреваемый паровым калорифером, встроенным



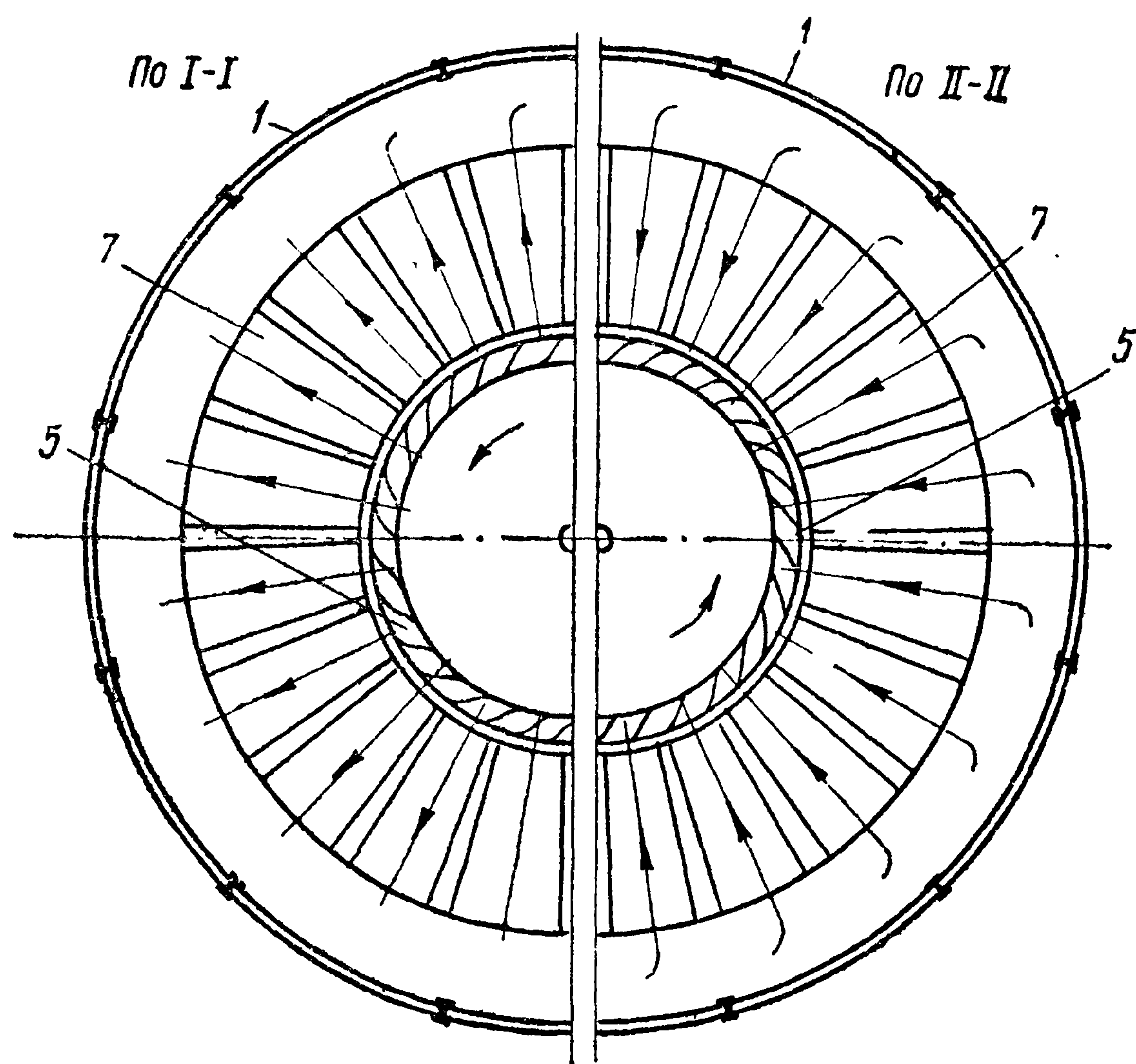


Рис. 108. Сушилка с вращающимися полками и формующим питателем:

1 — каркас; *2* — формующий питатель; *3* — поворотная заслонка; *4* — вал; *5* — вентиляторное колесо; *6* — стойка; *7* — сектор полок; *8* — трубчатый калорифер; *9* — воронка; *10* — зубчатая передача; *11* — редуктор; *12, 13* — электродвигатели; *14* — вариатор; *15* — стяжка; *16, 17* — кольцевые уголки; *18* — редуктор; *19* — уплотняющее кольцо.

в сушилку. Температура сушки кронов в сушилках такого типа обычно поддерживается в пределах 80—85°.

Для сушки кронов иногда применяются гребковые сушилки непрерывного действия диаметром 0,7 *м* и длиною 5,0 *м*, обогреваемые топочными газами, которые поступают непосредственно в сушильное пространство.

Питание этих сушилок осуществляется от дискового вакуум-фильтра. Этот тип сушилки является прямоточным, причем начальная температура газов 400—450°, конечная 100—120°; производительность сушилки 1000—1250 *кг/сутки*. Применение сушилок непрерывного действия позволяет автоматизировать этот процесс и сделать его управляемым.

В последние годы приобрел практическое значение непрерывный метод получения свинцовых кронов.

В результате проведенных исследовательских и опытных работ [18] было установлено, что процесс синтеза свинцовых кронов может быть разделен на отдельные стадии — осаждение, вызревание и стабилизацию частиц, — причем все они при подборе соответствующих условий протекают весьма быстро, вследствие чего синтез крона может быть оформлен в виде непрерывного процесса, обладающего значительной скоростью.

Таким образом, отличительная особенность непрерывного процесса от периодического заключается в том, что осаждение, вызревание, нейтрализация и введение стабилизирующих добавок производится не в одном реакторе, а в различных аппаратах небольшой емкости, каждый из которых снабжен автоматическим регулятором концентрации водородных ионов pH и температуры.

Обычно при работе по этому методу в качестве исходных солей применяют нитрат свинца, монохромат и сульфат натрия, их подача в реактор регулируется интегральным ротаметром, воздействующим на запирающее устройство. Суспензия крона из реактора поступает в другой аппарат, где происходит рост частиц и приобретение ими необходимой формы (формирование), затем в третий, куда вводятся стабилизирующие добавки (соли титана, алюминия и др.) и, наконец, в четвертый для нейтрализации.

Длительность пребывания суспензии в каждом аппарате небольшая, примерно до 1 мин. в первом (осаждение крона), до 5—10 мин. во втором (вызревание) и по несколько минут в остальных. Кислота и щелочь, вводимые в аппараты с целью регулирования pH раствора, а также и стабилизаторы, добавляются с помощью автоматического контрольного прибора, воздействующего на дозирующие аппараты.

Условия синтеза крона, т. е. концентрация раствора соли свинца и хромовой смеси, концентрация водородных ионов при отдельных стадиях процесса, температура растворов и суспензий при непрерывном методе такие же, как при периодическом.

Промывка и фильтрация кронов, получаемых по этому методу, производятся также непрерывно с применением барабанных вакуум-фильтров, а сушка осуществляется в сушилках непрерывного действия типа турбинных и др.

Таким образом, все операции, связанные с производством свинцовых кронов, а именно: растворение свинца [15], синтез крона с автоматическим контролем и регулированием отдельных стадий, промывка, фильтрация и сушка — могут быть оформлены в виде единого непрерывного процесса.

Схема непрерывного получения желтого свинцового крона приведена на рис. 109.

Подробная технологическая схема производства желтых свинцовых кронов приведена на рис. 110.

Серная и азотная кислоты подаются со склада по трубопроводу в цеховые хранилища *5* и *23*. Хромпик вымывается из стальных барабанов в аппарате *17* с циркуляцией раствора, которая осуществляется с помощью центробежного насоса *18*. Раствор хромпика и серная кислота поступают непрерывно через дозаторы *19* и *25* в бак *20*, из которого образующаяся хромовая смесь поступает в сборник *21*.

Чушковый свинец плавится в котле *3*, откуда тонкой струйкой стекает непрерывно в аппарат для гранулирования *4*, заполненный водой. Гранулированный свинец с помощью тельфера *58* периодически подается в аппарат для натравки свинца *12*. Азотная кислота разбавляется до нужной концентрации в баке *9*, в который концентрированная кислота и вода подаются через дозаторы *7* и *8*. Циркуляция смеси осуществляется центробежным насосом *10*, с помощью которого она подается непрерывно через дозатор *11* в аппарат для натравки свинца *12*, в нижнюю его зону.

Раствор азотнокислого свинца из верхней части аппарата *12* поступает через приемник *13* в напорный бак *15*.

Хромовая смесь и азотнокислый свинец через дозаторы *16* и *22* подаются непрерывно в реактор *26*, где образуется крон, который после вызревания в аппарате *27* и стабилизации в аппарате *29* поступает на промывку. Промывка ведется методом репульпации, с применением барабанных вакуум-фильтров *33* и *36* для фильтрации суспензии. Пройдя 3—4 ступени промывки, крон сушится в полочной турбинной сушилке непрерывного действия *38* с паровым обогревом, подвергается размолу на дезинтеграторе *43*, затем его упаковывают в тару с помощью порционных весов *47*. Продукция вывозится на склад электропогрузчиком *48*. Фильтрат из вакуум-фильтров *33* и *36*, через вакуум-котлы *49* и *51*, центробежные насосы *50* и *52* и вакуум-сепаратор *53* поступает в гидравлический затвор *54*, откуда направляется для контрольной фильтрации на гравитационный фильтр *57*. Осадок крона периодически из него выгружается и возвращается в производство, на промывку.

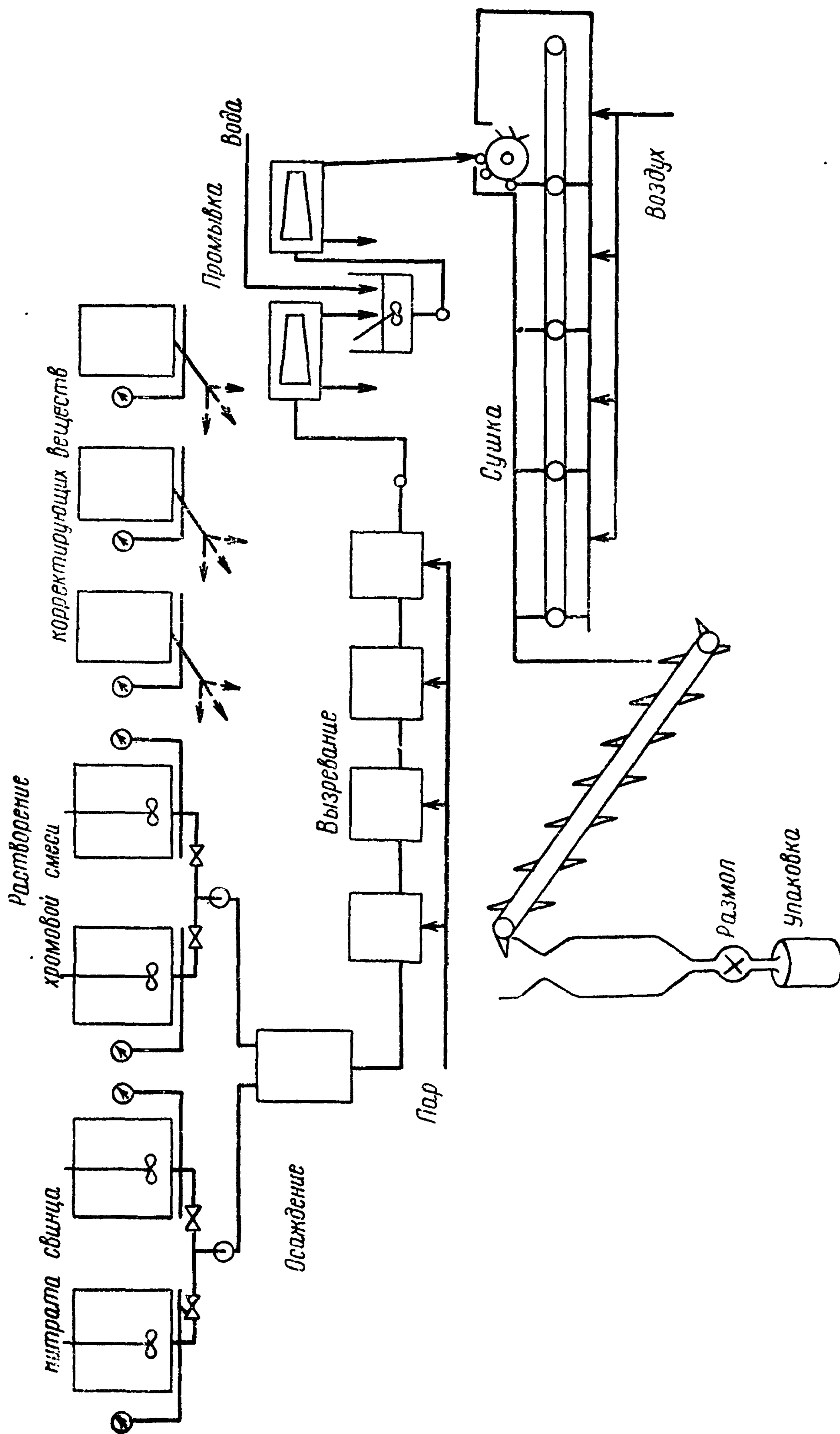


Рис. 109. Схема получения желтых свинцовых кронов по непрерывному методу.

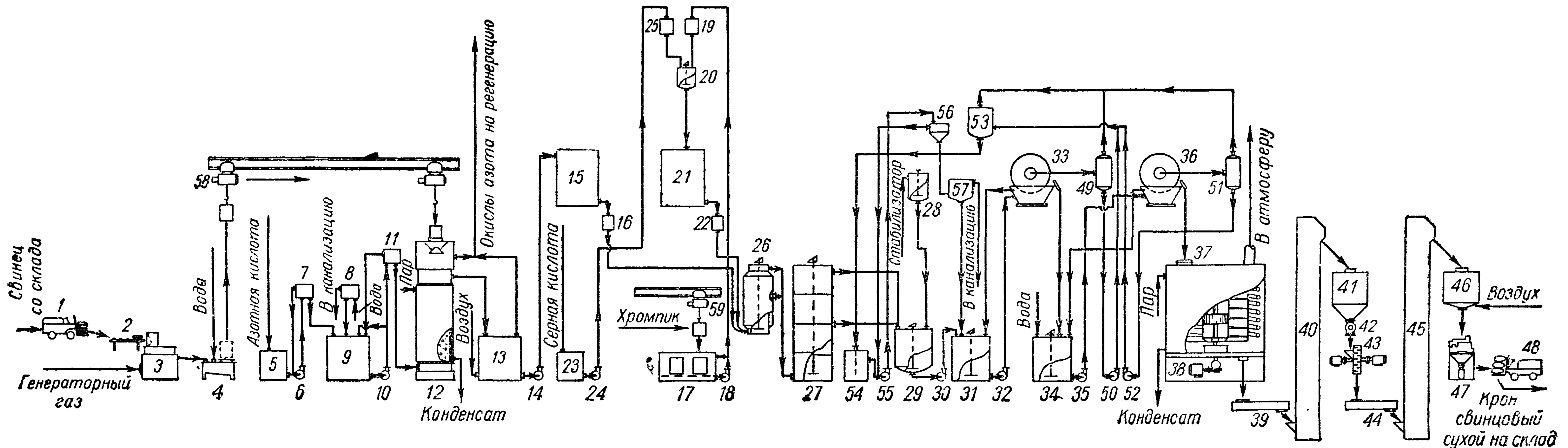


Рис. 110. Схема получения желтых свинцовых кронов:

1, 48 — электроштабелеры; *2* — рольганг; *3* — котел для плавления свинца; *4* — аппарат для гранулирования свинца; *5* — хранилище для азотной кислоты концентрированной; *6, 10, 14, 18, 24, 30, 32, 35, 50, 52, 55* — центробежные насосы; *7* — дозатор для азотной кислоты концентрированной; *8* — дозатор для воды; *9* — бак для разбавления азотной кислоты; *11* — дозатор для разбавления азотной кислоты; *12* — аппарат для натравки свинца; *13* — приемник для раствора азотнокислого свинца; *15* — напорный бак для раствора азотнокислого свинца; *16* — дозатор для раствора азотнокислого свинца; *17* — аппарат для раствора хромпика; *19* — дозатор для раствора хромпика; *20* — бак для хромовой смеси; *21* — сборник хромовой смеси; *22* — дозатор для хромовой смеси; *23* — хранилище серной кислоты; *25* — дозатор для серной кислоты; *26* — реактор для получения крона; *27* — аппарат для вызревания крона; *28* — бак для стабилизатора; *29* — аппарат для стабилизации крона; *31* — бак для суспензии крона; *33, 36* — барабанные вакуум-фильтры; *34* — репульпатор; *37* — планетарный питатель; *38* — турбинная полочная сушилка; *39, 44* — шнеки; *40, 45* — элеваторы; *41* — бункер для немолотого крона, *42* — ячейковый питатель; *43* — дезинтегратор; *46* — бункер для молотого крона; *47* — автоматические весы; *49, 51* — котлы для фильтрата; *53* — вакуум-сепаратор; *54* — гидравлический затвор; *56* — напорный бачок; *57* — гравитационный фильтр; *58* — тельфер для гранулированного свинца; *59* — тельфер для барабанов с хромпиком.

Окислы азота, выделяющиеся при натравке свинца и при отдувке из раствора азотнокислого свинца направляются на регенерацию.

Приводим технические условия на свинцовые крона:

	Лимонный крон	Желтый крон
Содержание соединений свинца в пересчете на окись свинца в %, не менее	70	69
Содержание соединений хрома в пересчете на хромовый ангидрид в %, не менее	13,9	27,8
Содержание соединений свинца, растворимых в уксусной кислоте, в пересчете на окись свинца в %, не более	0,75	0,5
Содержание свинца металлического в %, не более	0,1	0,1
Содержание растворимых в воде солей в %, не более	0,5	0,4
Влага гигроскопическая, в %, не более	1,0	1,0
Реакция водной вытяжки	Нейтральная (pH = 6,5—7,5)	
Остаток на сите с 10 000 *отв/см*² в %, не более	0,5	0,5
Укрывистость в пересчете на сухой пигмент в *г/м*², не более	60	50
Цвет и оттенок	По эталону	
Интенсивность по сравнению с эталоном, не менее	0,9	0,9

Примечание. Иногда вместо общего содержания свинца и CrO_3 лимитируют содержание $PbCrO_4$, например: не менее 50% для светло-лимонного, 68% для лимонного и 93% для желтого крона.

Глава XI

ОРАНЖЕВЫЕ И КРАСНЫЕ СВИНЦОВЫЕ КРОНА

ОРАНЖЕВЫЙ КРОН

Состав, свойства и области применения

Оранжевый крон представляет собою основной хромат или оксихромат свинца состава $PbCrO_4 \cdot PbO$. Его цвет может видоизменяться от светло- до темно-оранжевого в зависимости от физического состояния частиц, в основном от их дисперсности: чем больше размер частиц, тем темнее цвет. Обычно выпускают 3—4 сорта оранжевого крона, различающихся по оттенкам. Особо светлые сорта пигмента содержат примеси желтого крона и являются, таким образом, смесью оксихромата и хромата свинца $PbCrO_4 \cdot PbO + nPbCrO_4$.

Оранжевый крон обладает высокой укрывистостью и интенсивностью (особенно светлые сорта). Его укрывистость 45—60 *г/м²*, маслоемкость 7,5—8,5; уд. вес 6,75—6,98; насыпной вес 1600 *г/л*. Он отличается также атмосфероустойчивостью и стойкостью к действию света; по этому последнему свойству он значительно превосходит желтые свинцовые крона.

Благодаря пассивирующему действию на металл (железо), оранжевый крон устойчив в покрытиях к действию корродирующих агентов.

Он термостоек, при нагревании до 600° не разлагается, его цвет и другие свойства при этом почти не изменяются.

Растворимость в воде оксихромата свинца примерно в 5 раз меньше, чем хромата, а именно ~0,05 *мг/л*. В минеральных кислотах и концентрированных растворах едких щелочей он растворяется полностью, к действию разбавленных растворов щелочей устойчив. Уксусная кислота выщелачивает из оксихромата свинца окись свинца, оставляя без изменения хромат свинца. Вследствие растворимости в слабых кислотах ядовитость оранжевого крона выше желтого.

Интересно отметить, что оранжевый крон, несмотря на наличие в его составе основной группы PbO, не вступает в реакцию мылообразования с маслами, даже сильно полимеризованными, и со связующими на основе искусственных смол.

Оранжевый крон кристаллизуется в тетрагональной системе; константы кристаллической решетки: $a = 5{,}95$ Å, $c = 6{,}71$ Å.

Оранжевый крон применяют для грунтовочных и антикоррозионных красок и эмалей и в меньших количествах для покровных красок в связи с недостаточной яркостью цвета.

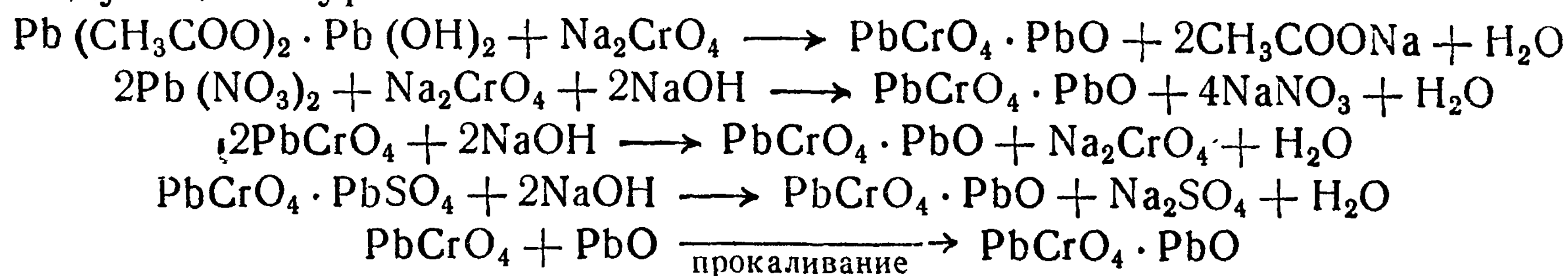
Химические основы процесса

В литературе описаны основные хроматы или оксихроматы свинца различного состава с различным соотношением между $PbCrO_4$, PbO, H_2O.

В действительности же при осаждении соли свинца растворимым хроматом в присутствии щелочей получается лишь один одноосновной оксихромат состава $PbCrO_4 \cdot PbO$, не содержащий гидратной воды.

Оксихромат свинца можно получать: а) осаждением основной соли свинца хроматом щелочного металла или нейтральной соли свинца смесью хромата щелочного металла и едкой щелочи; б) обработкой хромата или сульфохромата свинца едкой щелочью; в) сплавлением хромата свинца с глетом.

Происходящие при этом реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



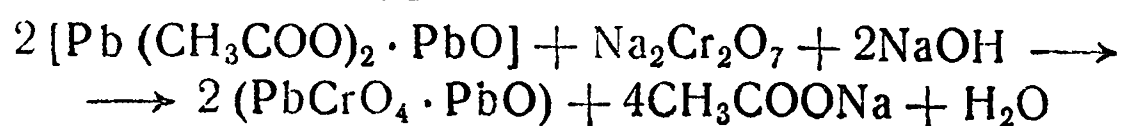
$$Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2 + Na_2CrO_4 \longrightarrow PbCrO_4 \cdot PbO + 2CH_3COONa + H_2O$$
$$2Pb(NO_3)_2 + Na_2CrO_4 + 2NaOH \longrightarrow PbCrO_4 \cdot PbO + 4NaNO_3 + H_2O$$
$$2PbCrO_4 + 2NaOH \longrightarrow PbCrO_4 \cdot PbO + Na_2CrO_4 + H_2O$$
$$PbCrO_4 \cdot PbSO_4 + 2NaOH \longrightarrow PbCrO_4 \cdot PbO + Na_2SO_4 + H_2O$$
$$PbCrO_4 + PbO \xrightarrow[\text{прокаливание}]{} PbCrO_4 \cdot PbO$$

Образование оксихромата свинца в водной среде происходит при pH раствора не ниже 9; при pH = 8 осаждается нейтральный хромат свинца. Повышение pH не препятствует протеканию реакции, так как оксихромат стоек к действию щелочей.

На практике оксихромат получают из основных солей свинца путем их осаждения смесью бихромата и щелочи и реже — обработкой сульфохромата свинца едкой щелочью.

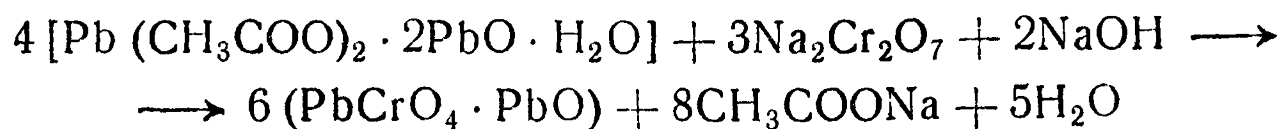
В качестве сырья для получения оранжевого крона применяют основные соли свинца: ацетаты, хлориды и карбонаты (свинцовые белила), бихромат и едкий натр или соду. Из соединений свинца наибольшее значение имеют одноосновной ацетат $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$ и двухосновный ацетат $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O$. Некоторое значение имеет также многоосновная соль, полученная путем обработки глета вначале небольшим количеством (7—10%) уксусной кислоты, а затем соляной кислотой.

Процесс образования оранжевого крона из одноосновного ацетата свинца протекает по уравнению



$$2[Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbO] + Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(PbCrO_4 \cdot PbO) + 4CH_3COONa + H_2O$$

а из двухосновного ацетата свинца по уравнению:

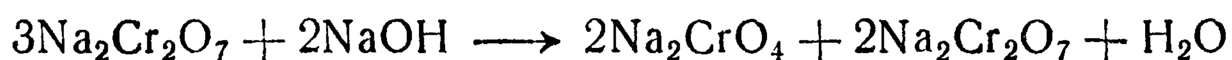


$$4\,[Pb\,(CH_3COO)_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O] + 3Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 6\,(PbCrO_4 \cdot PbO) + 8CH_3COONa + 5H_2O$$

Варьирование оттенка пигмента обычно достигается изменением количества избыточной щелочи.

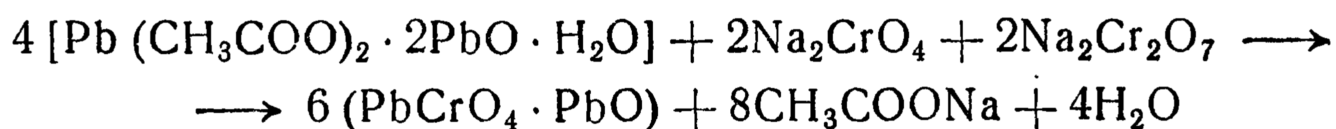
По данным Рискина и Меделяновской [19], на оттенок пигмента оказывают большое влияние условия добавления щелочи. Щелочь может быть добавлена следующими двумя способами:

1) добавлением к раствору бихромата, который при этом частично превращается в хромат:



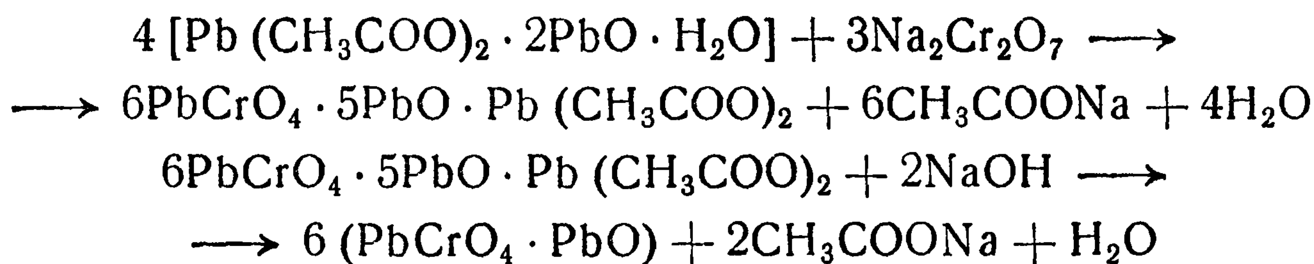
$$3Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 2Na_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Затем смесь хромата и бихромата вводят в раствор основного ацетата свинца:



$$4\,[Pb\,(CH_3COO)_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O] + 2Na_2CrO_4 + 2Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 6\,(PbCrO_4 \cdot PbO) + 8CH_3COONa + 4H_2O$$

2) добавлением к осадку, полученному взаимодействием основного ацетата свинца с раствором бихромата. При этом происходят следующие реакции:



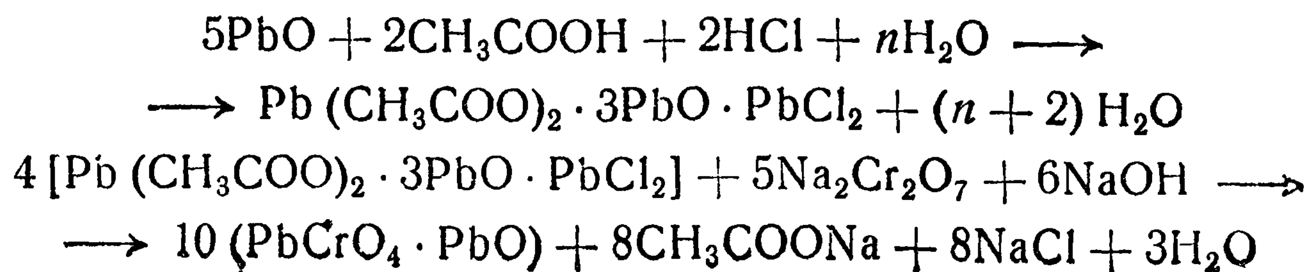
$$4\,[Pb\,(CH_3COO)_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O] + 3Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 6PbCrO_4 \cdot 5PbO \cdot Pb\,(CH_3COO)_2 + 6CH_3COONa + 4H_2O$$
$$6PbCrO_4 \cdot 5PbO \cdot Pb\,(CH_3COO)_2 + 2NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 6\,(PbCrO_4 \cdot PbO) + 2CH_3COONa + H_2O$$

Оранжевые крона, полученные по обоим методам, обладают одинаковым химическим составом и пигментными свойствами, но по цвету они сильно различаются. При приливании щелочи к бихромату образуются крона с сильным красноватым оттенком, при добавлении к осадку — с ясно выраженным желтоватым оттенком.

Получение пигмента более светлого оттенка при последующем добавлении щелочи, по-видимому, объясняется тем, что реакция осадка со щелочью имеет топохимический характер, в связи с чем конечный продукт сохраняет структуру начального осадка.

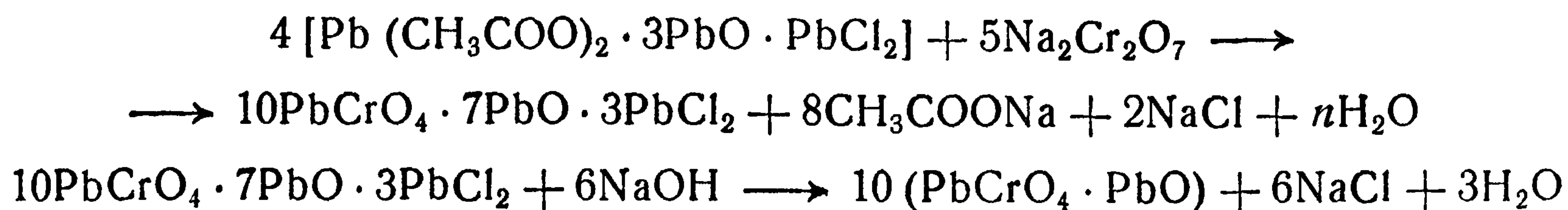
Реакции, происходящие при образовании оранжевого крона из глета, обработанного вначале небольшим количеством уксусной кислоты, а затем соляной кислотой, могут быть представлены следующими уравнениями:

1) при добавлении смеси щелочи с бихроматом:



$$5PbO + 2CH_3COOH + 2HCl + nH_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Pb\,(CH_3COO)_2 \cdot 3PbO \cdot PbCl_2 + (n+2)\,H_2O$$
$$4\,[Pb\,(CH_3COO)_2 \cdot 3PbO \cdot PbCl_2] + 5Na_2Cr_2O_7 + 6NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 10\,(PbCrO_4 \cdot PbO) + 8CH_3COONa + 8NaCl + 3H_2O$$

2) при последующем добавлении щелочи:

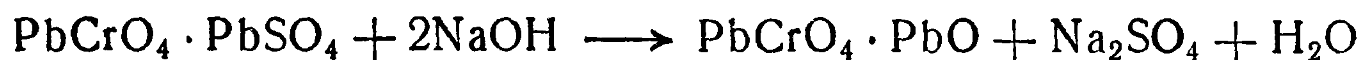


$$4\,[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3PbO \cdot PbCl_2] + 5Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 10PbCrO_4 \cdot 7PbO \cdot 3PbCl_2 + 8CH_3COONa + 2NaCl + nH_2O$$
$$10PbCrO_4 \cdot 7PbO \cdot 3PbCl_2 + 6NaOH \longrightarrow 10\,(PbCrO_4 \cdot PbO) + 6NaCl + 3H_2O$$

В первом случае получается крон с красноватым оттенком, а во втором — с желтоватым. В действительности, при работе с многоосновным ацетатом свинца реакция образования крона протекает легко и полностью лишь при работе по второму способу, т. е. при добавлении сначала бихромата и затем щелочи. При приливании смеси бихромата со щелочью реакция иногда не доходит до конца, в результате чего значительное количество бихромата (до 25%) остается в маточном растворе и теряется при промывке пигмента от водорастворимых солей.

Свинцовые белила и хлорокись свинца представляют собою основные соединения, получение из них оранжевого крона протекает по той же схеме, что из основных ацетатов свинца.

Оранжевый крон образуется также из желтого свинцового крона при обработке его щелочами при нагревании:



$$PbCrO_4 \cdot PbSO_4 + 2NaOH \longrightarrow PbCrO_4 \cdot PbO + Na_2SO_4 + H_2O$$

Полученный таким образом оранжевый крон обладает желтоватым оттенком, обусловленным, очевидно, добавлением щелочи после введения бихромата.

Иногда в качестве пигментов применяют хроматы свинца меньшей основности (например, $2PbCrO_4 \cdot PbO$; $4PbCrO_4 \cdot PbO$), обладающие оранжево-желтым цветом. Эти соединения должны рассматриваться как смесь оксихромата $PbCrO_4 \cdot PbO$ с свободным $PbCrO_4$.

Технологический процесс

Технологический процесс получения оранжевого крона состоит из следующих операций:

1) приготовление основного ацетата свинца;
2) приготовление раствора бихромата и щелочи;
3) осаждение пигмента, его промывка и сушка.

Условия приготовления основных ацетатов свинца приведены выше (см. стр. 320, 321).

Рецептура оранжевого крона составляется на основании расчета по приведенным выше уравнениям. Избыток щелочи, необходимый для получения пигментов темных оттенков, берется на основе практических данных.

В качестве примера в табл. 42 приведена рецептура (в вес. ч.) получения оранжевых кронов с оттенками от желто- до темнооранжевого из одноосновного ацетата свинца.

ТАБЛИЦА 42

Состав	Желто-оранжевый	Светло-оранжевый	Средне-оранжевый	Темно-оранжевый
Одноосновной ацетат свинца в пересчете на глет . . .	223	223	223	223
Соляная кислота	—	73	—	—
Сода	—	—	—	43
Бихромат натрия	125	75	75	75
Сода	12,5	—	25	75
Едкий натр	—	48	—	—

Желто-оранжевый крон содержит значительное количество свободного хромата свинца. Остальные пигменты представляют собою оксихромат $PbCrO_4 \cdot PbO$.

Для получения оранжевых кронов в реактор сливают раствор или взвесь основной свинцовой соли, нагревают до 80—90° и затем медленно добавляют к нему при размешивании смесь 20—25% раствора бихромата со щелочью, нагретую до той же температуры.

Осаждение можно вести и без нагревания и лишь затем подогреть суспензию до 80—90°.

Размешивание продолжают в течение 1—2 час. и затем полученный оранжевый осадок крона промывают, фильтруют и сушат. Общее количество воды в реакторе во время процесса должно быть 8-10-кратным по отношению к весу получаемого пигмента.

ТАБЛИЦА 43

Состав	Крон из двухосновного ацетата	Крон из многоосновного ацетата
Глет	223	223
Уксусная кислота	44	22
Соляная кислота	—	25
Бихромат натрия	75	75
Едкий натр . . .	13,5	22,3

В табл. 43 приведена рецептура (в вес. ч.) получения оранжевого крона из двухосновного ацетата, а также из глета, обработанного уксусной и соляной кислотами (многоосновного ацетата).

Крон, получаемый из двухосновной соли, обладает красновато-оранжевым цветом. Красноватый оттенок можно усилить, увеличивая количество щелочи, добавляемой к бихромату. Практическое значение имеет увеличение количества щелочи в два раза, но при этом потери бихромата с маточным раствором увеличиваются с 0,5 до 7%.

При получении крона из многоосновной соли свинца сначала получают многоосновную соль, обрабатывая глет уксусной кислотой (10%-ной). Затем к раствору многоосновной соли добавляют соляную кислоту в количестве, необходимом для нейтрализации

избытка основности. Раствор нейтрализованной соли сливают в чан-реактор, нагревают его до 80—90° и добавляют к нему при размешивании 20—25% раствор бихромата. Размешивание продолжают в течение 1 часа и затем при той же температуре (80—90°) к образовавшейся суспензии приливают 20% раствор едкого натра. При этом желтый крон, образовавшийся после добавления хромпика, краснеет и переходит в оранжевый.

Реакция протекает гладко, но в маточном растворе остается до 5% бихромата, который затем теряется с промывными водами. Пигмент, приготовленный по этому способу, обладает желтовато-оранжевым цветом.

Из свинцовых белил и из хлорокиси свинца оранжевые крона готовят так же, как и из ацетатов свинца. В этом случае изменяется лишь количество соляной кислоты, необходимое для нейтрализации избытка основной соли.

Оранжевый крон можно получать также и из желтого свинцового крона, обрабатывая его щелочами, количество которых берется из расчета превращения $PbSO_4$ в PbO.

При изготовлении оранжевого крона из желтого сначала обычными методами получают желтый свинцовый крон, преимущественно лимонный, затем его промывают 2—3 раза водой, добавляют щелочь и выдерживают при 80—90° в течение 2—3 час. до перехода сульфохромата в основной хромат. По окончании процесса осадок промывают, фильтруют и сушат. При обработке щелочью неотмытого осадка желтого крона получается оранжевый крон более тусклого цвета.

Оранжевый крон, полученный из желтого, обладает желтоватым оттенком и по цвету похож на крон из многоосновного ацетата свинца.

Пигментные свойства и светостойкость этих кронов одинаковы со свойствами обычных оранжевых кронов.

Получать оранжевый крон из желтого нецелесообразно, так как при этом расходуется большое количество излишних материалов (серной кислоты для получения желтого крона, щелочи для разложения сульфата свинца) и значительно удлиняется сам процесс получения пигмента.

При получении оранжевых кронов необходимо строго соблюдать технологические условия, так как на оттенок кронов, помимо рецептуры, влияют и условия осаждения: концентрация растворов, температура осаждения и даже длительность размешивания.

Для производства оранжевого крона применяется такая же аппаратура, как и для желтого крона (получаемого по периодическому методу), т. е. стальные футерованные реактор и баки.

Оранжевый крон хорошо отстаивается и фильтруется, в связи с чем его промывка может производиться как декантацией, так и репульпацией. Обычно предпочитают репульпацию, так как при этом ускоряется процесс и снижается расход воды.

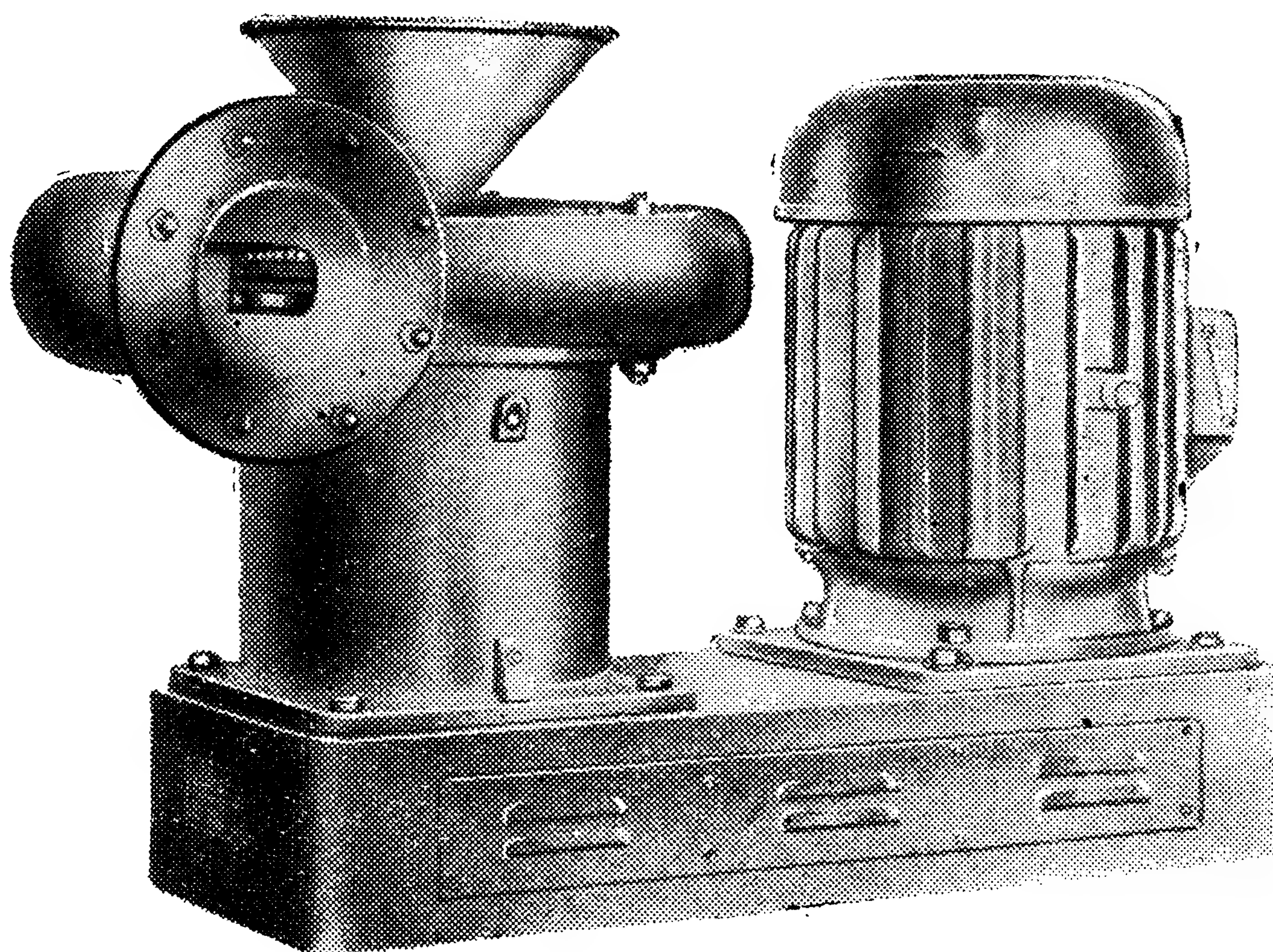


Рис. 111. Мельница кэк-мюле.

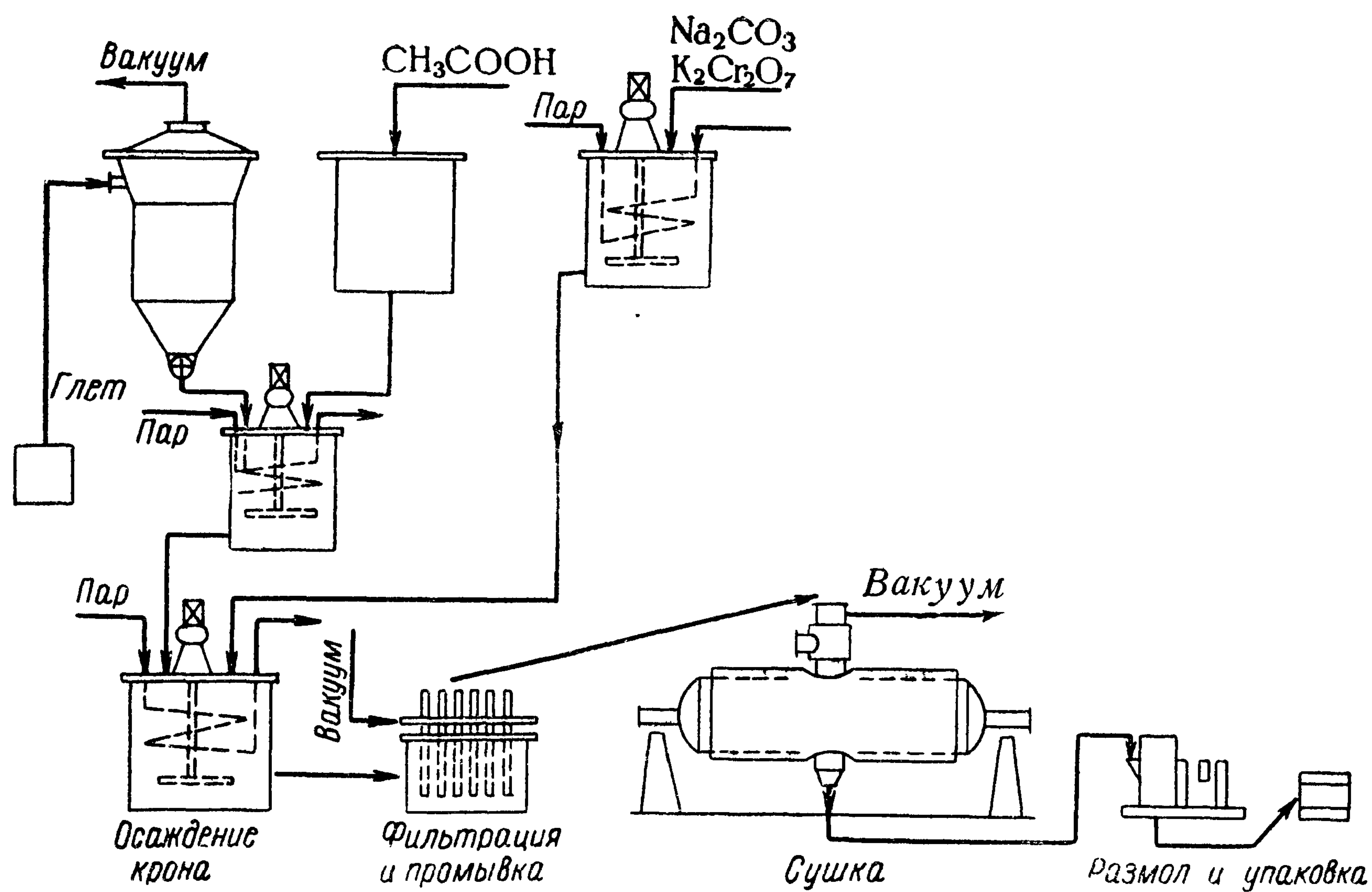


Рис. 112. Схема получения оранжевого крона.

В зависимости от мощности производства и выбранного метода промывки для фильтрации оранжевого крона можно применять фильтры периодического действия (листовые вакуум-фильтры, нутч-фильтры с механизированной выгрузкой осадка, фильтрпрессы и др.), а также фильтры непрерывного действия типа барабанных вакуум-фильтров.

Для сушки можно также применять, в зависимости от мощности производства, вакуумные сушилки типа Венулет, вальцово-ленточные сушилки и др.

Пигмент размалывают в аппаратах типа дезинтегратора или мельницы кэк-мюле (рис. 111), а упаковывают — в упаковочной машине.

На рис. 112 приведена схема технологического процесса получения оранжевого крона.

По заводским данным, на изготовление 1 *т* оранжевого крона расходуется количество материалов (в *кг*):

	Крон из двухосновной соли	Крон из многоосновной соли
Глет свинцовый	815	815
Уксусная кислота	148	74
Бихромат натрия	250	250
Сода каустическая	43	82
Соляная кислота	—	86

Оранжевый крон должен удовлетворять следующим требованиям:

Содержание соединений свинца в пересчете на окись свинца в %, не менее	80
Содержание соединений хрома в пересчете на хромовый ангидрит в %, не менее	17,0
Содержание свинца металлического в %, не более	0,1
Содержание растворимых в воде солей в %, не более	0,4
Содержание влаги гигроскопической в %, не более	1,0
Реакция водной вытяжки	Нейтральная (pH = 6,5—7,5)
Остаток на сите с 10 000 *отв/см²* в %, не более	0,5
Остаток на сите с 1600 *отв/см²* в %, не более	Полный просев
Цвет и оттенок	По эталону
Укрывистость в пересчете на сухой пигмент в *г/м²*, не более	45
Интенсивность, не менее	0,9

КРАСНЫЙ КРОН

Красный крон, так же как и оранжевый, является основным хроматом свинца состава $PbCrO_4 \cdot PbO$. Различие цвета при одинаковом химическом составе объясняется различной величиной частиц обоих пигментов. Оранжевый крон состоит из тонкодисперсных частиц, а красный — из довольно крупных кристаллов, имеющих под микроскопом вид чешуек. Красный крон при измельчении сильно желтеет и переходит в оранжевый.

Вследствие большой величины частиц укрывистость и интенсивность красного крона значительно ниже, чем оранжевого. По термо- и атмосферостойкости и стойкости к действию химических реагентов он аналогичен оранжевому крону, светостойкость же его выше.

Ввиду невысокой укрывистости, не допускающей разбавления его наполнителями, красный крон находит ограниченное применение, обычно для грунтовок и шпаклевок.

Красный крон большей частью изготовляют, обрабатывая свинцовые белила кипящим раствором нейтрального хромата калия или натрия.

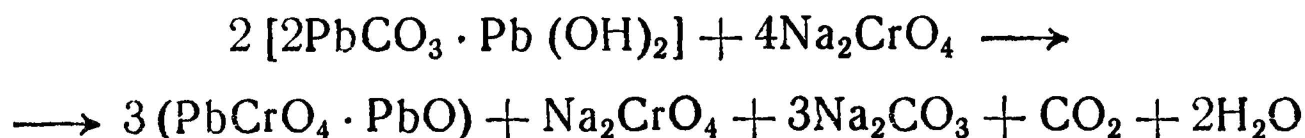
Хромат калия или натрия получают добавлением к бихромату соответствующего количества щелочи или соды:



$$Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + H_2O$$

Хороший цвет красного крона возможен только при соблюдении ряда условий, способствующих образованию крупнокристаллического осадка. Так, необходимы: сильнощелочная среда при осаждении, длительное кипячение всей массы, применение разбавленных растворов, а также слабое размешивание массы во время образования крона. При несоблюдении этих условий получается тонкодисперсный крон, имеющий более или менее ясно выраженный оранжевый оттенок.

Реакция образования красного крона из белил может быть представлена следующим уравнением:



$$2\,[2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2] + 4Na_2CrO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3\,(PbCrO_4 \cdot PbO) + Na_2CrO_4 + 3Na_2CO_3 + CO_2 + 2H_2O$$

При заводском изготовлении красного крона в одном из чанов растворяют в горячей воде 100 вес. ч. бихромата и 40 вес. ч. соды (или эквивалентное количество — 32 вес. ч. NaOH). Количество воды берут из расчета получения раствора, содержащего хромата 30 *г/л*.

Раствор хромата сливают в чан-реактор, нагревают до кипения и затем к нему приливают сильной струей предварительно приготовленную в другом чане суспензию из 700 вес. ч. свинцовых белил в 700 вес. ч. воды. Затем суспензию энергично кипятят до окончания реакции образования крона, что определяют по фиолетово-красному цвету образовавшегося осадка. В маточном растворе после реакции остается до 10—12% непрореагировавшего хромата.

После окончания реакции образования крона его быстро промывают 1—2 раза горячей водой (90—100°), потом, размешивая, обрабатывают на холоду слабым раствором серной кислоты. В результате этого остаток свинцовых белил, находящихся в кроне, разлагается и белила переходят в сульфат свинца. Кислоты обычно берут около 0,05 вес. ч. от веса получаемого красного крона,

Цвет крона при такой обработке значительно улучшается, «оживляется» и приобретает ярко-красный оттенок. После «оживления» крон промывают 2—3 раза холодной водой до получения промывных вод нейтральной реакции, отделяют фильтрованием от воды и сушат.

Цвет крона зависит от условий его получения и, в первую очередь, от степени разведения растворов. При применении концентрированных растворов образуются более светлые крона с оранжевым оттенком, а при использовании разведенных растворов — темные с фиолетовым оттенком. Выше описаны условия работы для красного крона с фиолетовым оттенком.

Из других способов производства красного крона представляет интерес лишь получение его из хлорокиси свинца.

Хлорокись свинца $PbCl_2 \cdot 6PbO$ изготовляют обработкой глета поваренной солью. Хлорокись вместе с образовавшейся при реакции щелочью (см. стр. 322) приливают к кипящему раствору хромата натрия или калия и размешивают в течение 1—2 час. По окончании реакции осадок промывают, фильтруют и сушат.

Крона, приготовленные подобным образом, обладают хорошим цветом, но все же темно-красные крона с таким фиолетовым оттенком, как при применении свинцовых белил, этим способом получить не удается.

При изменении порядка сливания растворов, а именно при приливании раствора хромата к хлорокиси, образуются крона с явно выраженным оранжевым оттенком.

Основные ацетаты свинца для производства красного крона не применяют, так как из них не удается получить крон хорошего цвета.

СВИНЦОВО-МОЛИБДАТНЫЙ КРОН

Свинцово-молибдатный крон был открыт в 1933 г. [20] и сразу приобрел большое значение как единственный доступный красный минеральный пигмент с ярким цветом и высокими пигментными свойствами. Он дороже оранжевого свинцового крона, однако вследствие высоких пигментных свойств экономичнее его.

Состав, свойства и области применения

По химическому составу свинцово-молибдатный крон представляет собою изоморфную смесь хромата, молибдата и сульфата свинца, кристаллизующуюся в тетрагональной системе.

Содержание молибдата свинца в свинцово-молибдатном кроне составляет примерно 10—12%. Содержание сульфата свинца может колебаться в широких пределах примерно от 3 до 22%; на практике выпускают крона с содержанием как 12—14, так и 3—4% сульфата свинца. Состав продажных сортов пигмента может быть представлен приближенной формулой $7PbCrO_4 \cdot PbMoO_4 \cdot nPbSO_4$,

где значение n колеблется в пределах 0,3—1,0. Свинцово-молибдатный крон обладает очень ярким красно-оранжевым цветом с оттенками от желтоватого до синеватого; оттенок пигмента зависит, в основном, от физического состояния частиц — их дисперсности и микроструктуры. Он обладает также большой укрывистостью и высокой интенсивностью, светостойкость его удовлетворительная, но, как и желтый свинцовый крон, он проявляет склонность к потемнению. Свинцово-молибдатный крон значительно превосходит по яркости цвета и интенсивности оранжевый свинцовый крон, но уступает последнему по светостойкости.

Минеральные кислоты и щелочи действуют на свинцово-молибдатный крон так же, как и на свинцовый. Действие слабой азотной кислоты на хромат, сульфат и молибдат свинца показано в табл. 44.

ТАБЛИЦА 44

Нормальность HNO_3	pH раствора	Растворимость, *г/л*		
		$PbMoO_4$	$PbCrO_4$	$PbSO_4$
0,1	1,00	0,020	0,063	0,426
0,5	0,50	0,244	0,177	0,993
1,0	0,35	1,086	0,385	2,021

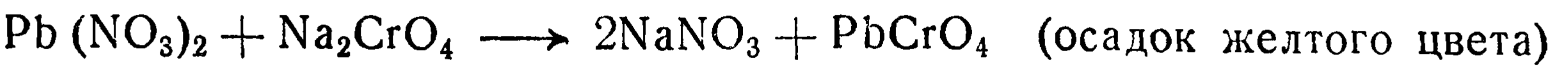
Свинцово-молибдатный крон применяют в чистом виде и в смеси с темно-красными органическими пигментами для всех видов малярных и полиграфических работ, для которых очень большая светопрочность не имеет значения.

Химические основы процесса

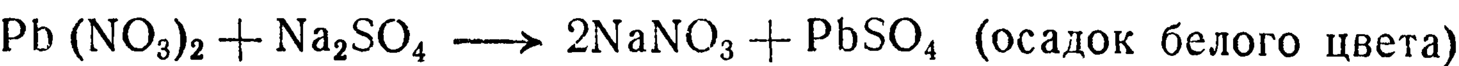
Свинцово-молибдатный крон получают осаждением какой-либо соли свинца смесью хромата, молибдата и сульфата щелочного металла. При этом вначале выпадает осадок светло-желтого (лимонного) цвета, который при размешивании переходит последовательно через ряд оттенков оранжевого в ярко-красный цвет.

Таким образом, свинцово-молибдатный крон образуется не сразу в процессе осаждения, а постепенно, при взаимодействии между собою влажных осадков хромата, сульфата и молибдата свинца.

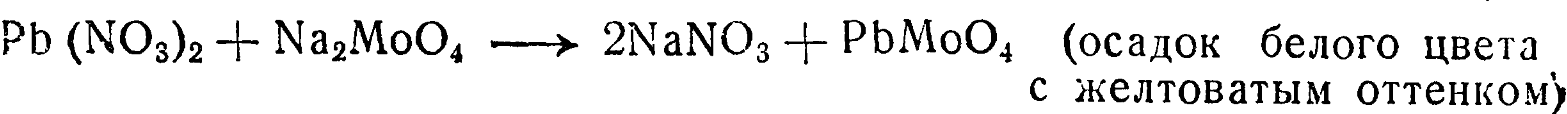
Реакции, происходящие при образовании свинцово-молибдатного крона, могут быть представлены следующими уравнениями:



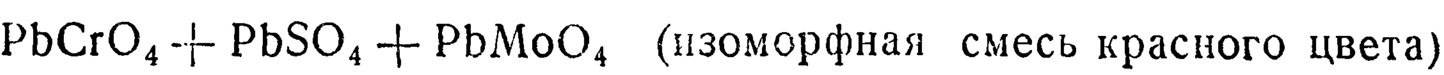
$$Pb(NO_3)_2 + Na_2CrO_4 \longrightarrow 2NaNO_3 + PbCrO_4$$ (осадок желтого цвета)



$$Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaNO_3 + PbSO_4$$ (осадок белого цвета)



$$Pb(NO_3)_2 + Na_2MoO_4 \longrightarrow 2NaNO_3 + PbMoO_4$$ (осадок белого цвета с желтоватым оттенком)



$$PbCrO_4 + PbSO_4 + PbMoO_4$$ (изоморфная смесь красного цвета)

Условия осаждения оказывают очень большое влияние на ход процесса образования свинцово-молибдатного крона. Сильнокислая среда, высокая концентрация растворов, большая температура осаждения значительно ускоряют переход первоначального осадка светло-желтого цвета в ярко-красный, но образующийся в этих условиях ярко-красный осадок при дальнейшем размешивании или пребывании в маточном растворе теряет яркость и приобретает оранжевый или темно-желтый цвет.

Влияние кислотности среды на цвет осадка показано в табл. 45, из которой видно, что наиболее яркий цвет осадка получается в умереннокислой среде (pH = 2,5 — 3,5). Увеличение или уменьшение кислотности приводит к ухудшению цвета осадка вплоть до его перехода в темно-желтый цвет при pH ниже 1,5 и выше 6,0. Влияние pH среды видно также и из того, что для достижения максимально-красного цвета при pH = 1,5 достаточно размешивания в течение 5 мин., а при pH = 3 необходимо 30 мин.

ТАБЛИЦА 45

pH среды	1,5	1,8	2,05	2,4	4,5	6,4
Цвет осадка	Оранжевый с красным оттенком	Более сильный красный оттенок	Более сильный красный оттенок	Ярко-красный	Оранжевый	Желтый

Влияние температуры осаждения на скорость изменения цвета видно из следующего примера: при 0° переход первоначального осадка светло-желтого цвета в ярко-красный происходит в течение 1 часа, а при 50° — в течение 2—3 мин. Но при дальнейшем размешивании при этой температуре (50°) ярко-красный цвет осадка быстро переходит в оранжевый или темно-желтый. В щелочной среде, даже слабой (pH = 8 — 9), красный осадок не образуется совершенно, а светло-желтый осадок переходит непосредственно в темно-желтый.

Также не удается получать ярко-красный осадок при работе с концентрированными растворами солей.

Наилучшие условия образования свинцово-молибдатного крона: осаждение из разбавленных растворов, умереннокислая среда после осаждения и нормальная температура осаждения. Положительное влияние оказывает также наличие в растворе избытка соли свинца. При несоблюдении этих условий либо осаждается пигмент не красного цвета, либо образующийся ярко-красный осадок при дальнейшем размешивании теряет яркость и переходит в оранжевый или темно-желтый [21, 22].

Все эти весьма сложные явления, сопутствующие образованию свинцово-молибдатного крона, могут быть объяснены полиморфизмом отдельных составляющих его частей и их способностью к образованию смешанных кристаллов.

Выше было указано (стр. 312), что хромат свинца триморфен: он может кристаллизоваться в ромбической, моноклинной или тетрагональной системах, причем каждая система обладает характерным для нее цветом: светло-желтым, темно-желтым и красным.

Сульфат свинца диморфен: он кристаллизуется в ромбической и моноклинной системах. Цвет обеих модификаций сульфата свинца — белый.

Молибдат свинца встречается в природе в виде минерала вульфенита и может быть получен искусственно взаимодействием растворимых солей свинца и молибденовой кислоты. Он обладает белым цветом с желтоватым оттенком и кристаллизуется в тетрагональной системе.

Наиболее устойчивой модификацией хромата свинца является моноклинная, сульфата свинца — ромбическая. Сульфат и хромат свинца при совместном осаждении образуют смешанные кристаллы ромбической или моноклинной системы, в зависимости от соотношения количеств хромата и сульфата, а также от условий осаждения.

Шульце [3] в 1863 г. установил, что хромат и молибдат свинца могут образовывать смешанные кристаллы двоякого рода: тетрагональной системы красного цвета при бóльшем содержании молибдата свинца и моноклинной системы темно-желтого цвета при бóльшем содержании хромата свинца.

Исходя из этих данных, механизм процесса образования светло-желтого осадка при совместном осаждении хромата, сульфата и молибдата свинца, переход цвета этого осадка в ярко-красный и обратное пожелтение осадка при неблагоприятных условиях можно объяснить следующим образом. Вначале образуется ромбическая модификация хромата свинца светло-желтого цвета, которая затем перекристаллизовывается в тетрагональную модификацию красного цвета; последняя же при соответствующих условиях переходит в моноклинную систему темно-желтого цвета.

Таким образом, свинцово-молибдатный крон представляет собою соединение, в котором хромат свинца находится в виде тетрагональной модификации, что и обусловливает красный цвет пигмента. Роль же других составных частей, а также влияние отдельных факторов при осаждении заключается в создании условий кристаллизации хромата свинца в тетрагональной системе и в стабилизации этой системы с целью предупреждения ее перехода в более устойчивую моноклинную систему. Сама по себе тетрагональная модификация хромата свинца устойчива лишь при очень низкой температуре —78,3°.

Влияние молибдата свинца на цвет осадка является решающим. Его частицы, очевидно, служат зародышами, благодаря которым происходит перекристаллизация частиц хромата свинца из ромбической системы в тетрагональную. Получить красный осадок без молибдата свинца не удается.

Присутствие сульфата свинца необходимо для образования пигмента с наиболее ярким красным цветом. По мнению некоторых исследователей сульфат свинца входит в состав изоморфной смеси. Другие исследователи подвергают это предположение сомнению, правильно указывая, что до сих пор сульфат свинца не был получен в тетрагональной системе и, следовательно, трудно предположить, что он входит в состав смешанного кристалла тетрагональной системы.

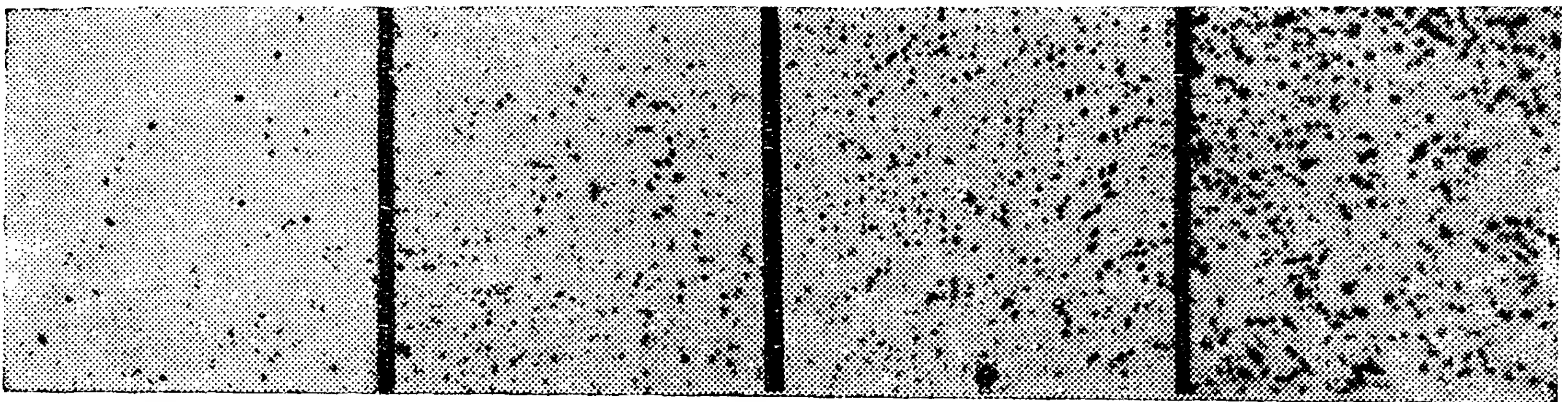


Рис. 113. Рост частиц в процессе образования свинцово-молибдатного крона.

По всей вероятности, роль сульфата свинца заключается в стимулировании первоначального образования хромата свинца в ромбической системе и в сообщении ей необходимой устойчивости благодаря образованию смешанных кристаллов $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$. В отсутствие сульфата хромат свинца мог бы выделиться сразу в моноклинной системе, или его ромбическая система оказалась бы столь непрочной, что она сразу перекристаллизовалась бы в моноклинную, в результате чего исчезла бы возможность образования кристаллов тетрагональной системы красного цвета.

Влияние кислотности среды на процесс образования оранжевого молибдатного крона объясняется, по-видимому, высокой устойчивостью ромбической модификации хромата свинца в нейтральной среде, особенно в присутствии сульфата свинца; ее перекристаллизация происходит весьма медленно, вследствие чего возможен непосредственный переход в моноклинную систему под влиянием ряда неучитываемых факторов. В кислой среде скорость перекристаллизации увеличивается и резко выступает влияние молибдата свинца, направляющего перекристаллизацию в сторону образования кристаллов тетрагональной системы красного цвета. Роль кислоты заключается также в создании среды для роста кристаллов хромата свинца тетрагональной системы с целью приобретения ими необходимого ярко-красного цвета (рис. 113).

Слишком кислая или щелочная среда, высокие температура и концентрация растворов резко уменьшают устойчивость как ромбической, так и тетрагональной системы, вследствие чего и образуется темно-желтый осадок моноклинной системы в результате перекристаллизации светло-желтого осадка ромбической системы или красного осадка тетрагональной системы.

Влияние кислотности среды некоторые авторы [21] объясняют различной растворимостью хромата и молибдата свинца в кислотах (см. стр. 346). В нейтральной среде хромат, молибдат и сульфат свинца малорастворимы, и поэтому первоначальный осадок почти не претерпевает изменений.

В более кислой среде (pH = 1,5—4,0) хромат свинца растворяется сильнее, чем молибдат, вследствие чего он переходит в тетрагональную модификацию, менее растворимую в кислотах и способную к образованию смешанных кристаллов с молибдатом свинца.

В сильнокислой среде (pH = 0,5 и меньше) молибдат свинца растворяется сильнее хромата, вследствие чего тетрагональная система неустойчива.

Оптимальное количество молибдата свинца в свинцово-молибдатном кроне 10—12%. При меньшем количестве молибдата не удается получить пигмент ярко-красного цвета. Увеличение количества молибдата не оказывает существенного влияния на цвет и пигментные свойства свинцово-молибдатного крона.

Сульфат свинца может быть полностью исключен из свинцово-молибдатного крона, и при этом все же удается получить красный пигмент, однако с сильным желтоватым оттенком. Сульфат свинца может быть заменен другими солями свинца: фосфатом, ферроцианидом и др., — однако практического значения эти соли не имеют.

Можно изготовлять свинцово-молибдатные крона с иными соотношениями между отдельными компонентами, чем указано выше. Так, например, установлено, что можно получить крон состава $10PbCrO_4 \cdot 5PbSO_4 \cdot 3PbMoO_4$ ярко-красного цвета и $15PbCrO_4 \cdot 6PbSO_4 \cdot PbMoO_4$ красного цвета [23].

Царев и Брусиловский [24] получали крона состава:

$7PbCrO_4 \cdot 2{,}5PbSO_4 \cdot PbMoO_4$ — красного цвета;

$10PbCrO_4 \cdot 2{,}5PbSO_4 \cdot PbMoO_4$ — светло-красного цвета;

$7PbCrO_4 \cdot 7PbSO_4 \cdot PbMoO_4$ — оранжевого цвета.

Для производства свинцово-молибдатных кронов обычно рекомендуется почти исключительно нитрат свинца, иногда также и хлорид свинца. Соли органических кислот — ацетат и формиат свинца — считаются непригодными, так как в их присутствии не удается получать пигмент ярко-красного цвета и, наоборот, ускоряется обратный переход красного цвета пигмента в темно-желтый.

Оказалось, однако, что вредное действие органических кислот может быть устранено путем сильного увеличения — в 5—10 раз против расчетного — количества сульфата натрия в хромовой смеси (т. е. смеси хромата, сульфата и молибдата щелочного металла).

По-видимому, при осаждении соли свинца такой смесью значительная часть свинца выпадает вначале в виде сульфата, который лишь затем при размешивании реагирует с хроматом и молибдатом щелочного металла и переходит в нормальную смесь хромата, молибдата и сульфата свинца. В связи с избытком сульфата свинца хромат свинца кристаллизуется в ромбической системе, которая отличается при этом очень большой устойчивостью и легко противостоит вредному действию органических кислот, в частности уксусной.

В связи с таким ходом процесса при получении свинцово-молибдатного крона из ацетата свинца в присутствии избытка сульфата натрия образование ярко-красного пигмента происходит не быстро, как при работе с нитратом свинца, где переход желтого цвета в красный протекает при размешивании осажденной смеси в течение 30—60 мин., а весьма медленно — в течение 10—25 час.

Технологический процесс

Процесс производства свинцово-молибдатного крона состоит из следующих операций:

1) приготовление раствора соли свинца;

2) приготовление смешанного раствора хромата, сульфата и молибдата щелочного металла, т. е. хромовой смеси;

3) осаждение пигмента и его стабилизация;

4) промывка, фильтрация и сушка.

Из соединений свинца наибольшее значение имеют нитраты и ацетаты. Их получают растворением металлического свинца или глета в азотной или уксусной кислоте по описанным выше способам (см. стр. 323).

Хромовую смесь получают растворением в воде бихромата, сульфата натрия и молибдата аммония.

Осаждение производится при комнатной температуре (~20°). При осаждении следует различать три периода: а) собственно осаждение, т. е. слив растворов с получением светло-желтого осадка; б) образование при размешивании пигмента ярко-красного цвета и в) стабилизация пигмента с целью устранения опасности его перекристаллизации в маточном растворе.

Среда при сливе должна быть слабокислой (pH ~4,5) с тем, чтобы все осадки выделялись в тонкодисперсном состоянии.

Образование пигмента при последующем размешивании должно происходить в более кислой среде (при pH = 2,5—3,0) с тем, чтобы переход светло-желтого осадка в ярко-красный происходил с определенной, заданной скоростью. В более кислой среде изменение цвета происходит быстрее, но оттенок регули-

руется не так легко и есть опасность пожелтения осадка. В менее кислой среде требуется более длительное размешивание, что приводит к укрупнению частиц пигмента и ухудшению его укрывистости.

Регулировка pH среды при осаждении достигается добавлением в разные периоды кислоты или щелочи, а также соответствующим разбавлением суспензии.

Стабилизация пигмента в маточном растворе достигается нейтрализацией раствора до pH = 6,5—7,5, промывкой осадка с целью удаления сопутствующих солей, а также добавлением к взвеси некоторых соединений, которые стабилизируют цвет осадка. В качестве таких соединений обычно применяют гидрат окиси алюминия, фталат свинца и ализариновое масло.

Фталат свинца вводится в виде суспензии, гидрат окиси алюминия получается непосредственно в реакторе: вначале к суспензии пигмента добавляют раствор сульфата алюминия, а затем — едкий натр или аммиак.

Промытый пигмент в присутствии стабилизаторов может находиться под водою длительное время без заметного изменения цвета.

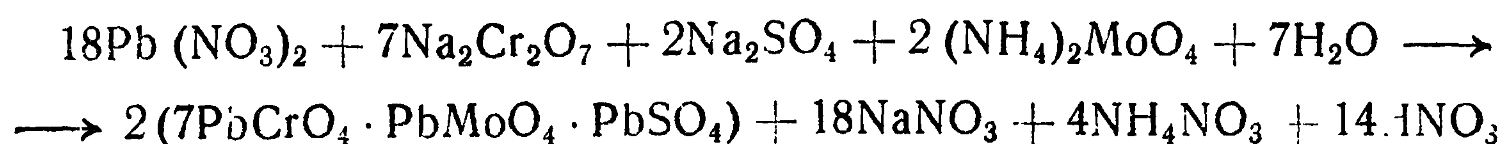
Необходимо отметить, что стабилизаторы повышают также светостойкость пигмента.

Характер и скорость слива растворов соли свинца и хромовой смеси строго регламентируются, так как они оказывают значительное влияние на цвет пигмента. Обычно приливают хромовую смесь к раствору соли свинца со скоростью от 1 мин. (и даже меньше) до 1 часа; иногда одновременно сливают растворы в струе.

Установка для производства свинцово-молибдатного крона (рис. 114) состоит из бачков небольшого размера *1, 2, 3* для корректирующих и стабилизирующих реагентов, а также для подготовки сырья, баков для растворения сырья *4, 5, 6* и реактора *7*. Сюда входят также приспособления для быстрого слива растворов: бак *8*, работающий под давлением, с помощью которого возможно добавление одного раствора к другому в течение меньше чем 1 мин., и смесительное устройство *9* в виде трубы или лотка, в которых струи подаваемых растворов смешиваются до поступления в реактор. В состав установки входит также аппаратура для фильтрования, сушки и размола (на схеме не приведена).

Размер аппаратов зависит от объема производства. Обычно применяют реакторы объемом 15—25 $м^3$, растворительные баки и бак, работающий под давлением, объемом 8—10 $м^3$, а дополнительные бачки — 1 $м^3$. Реактор и все баки стальные, облицованные кислотоупорными плитками, дополнительные баки — деревянные; все они снабжены мешалками.

Рецептура для получения свинцово-молибдатного крона составляется на основе расчета по уравнению, например:



$$18Pb(NO_3)_2 + 7Na_2Cr_2O_7 + 2Na_2SO_4 + 2(NH_4)_2MoO_4 + 7H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(7PbCrO_4 \cdot PbMoO_4 \cdot PbSO_4) + 18NaNO_3 + 4NH_4NO_3 + 14HNO_3$$

В этой реакции образуется значительное количество кислоты, в связи с чем процесс получения крона протекает ненормально. Чтобы избежать этого, вместо бихромата применяют монохромат

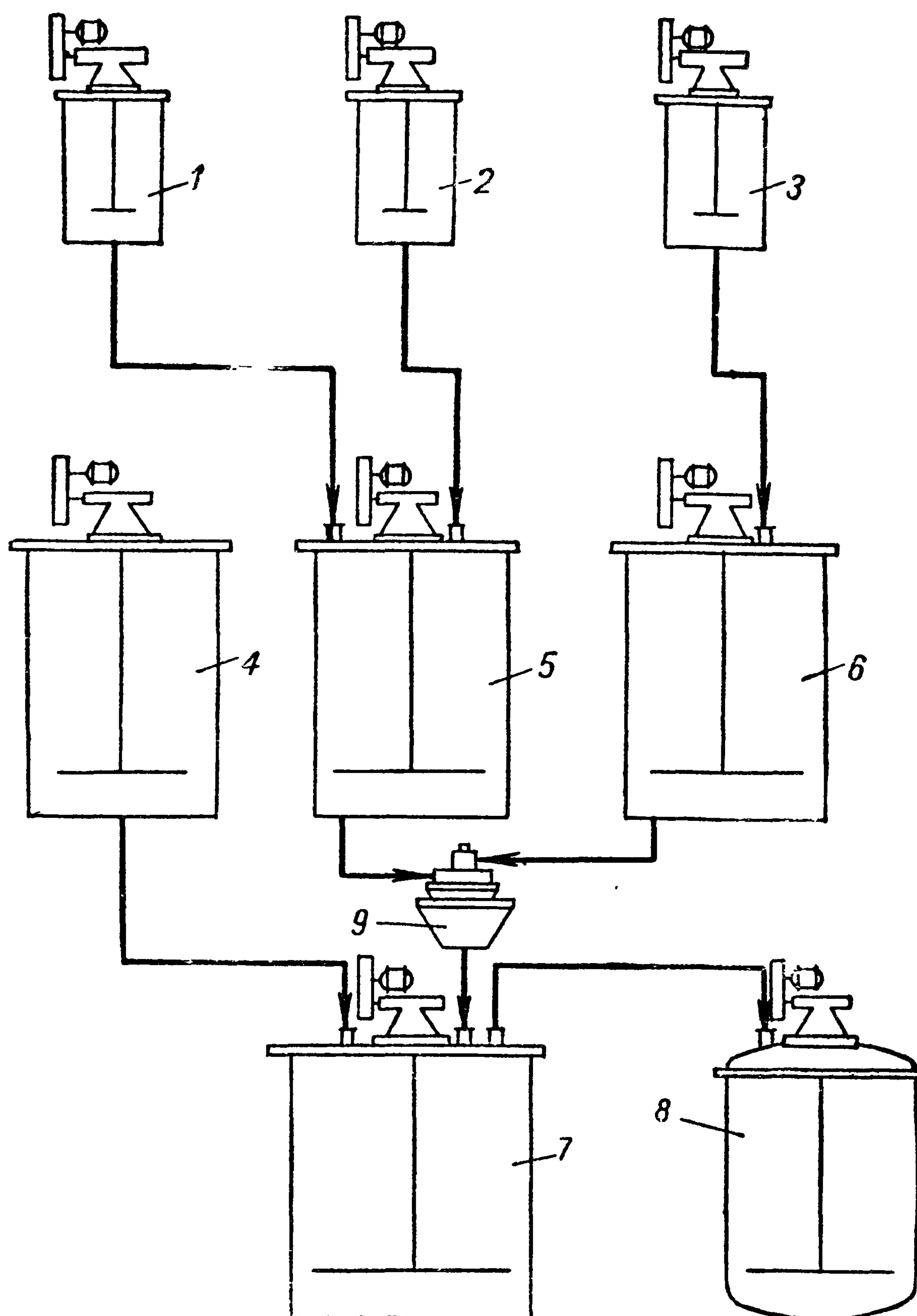
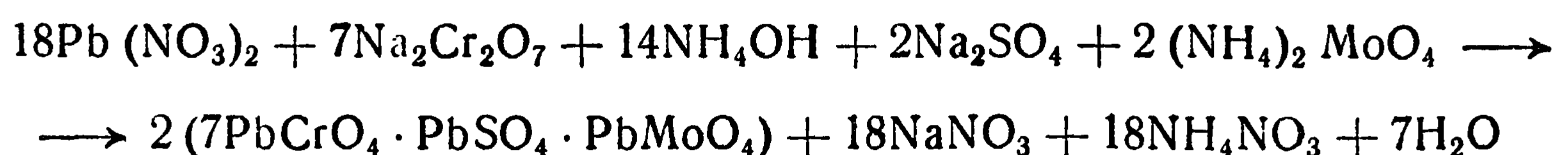


Рис. 114. Схема установки для получения свинцово-молибдатного крона:

1, 2, 3 — баки для корректирующих веществ; *4, 5, 6* — баки для растворения сырья; *7* — реактор; *8* — бак, работающий под давлением; *9* — воронка для слива растворов.

или добавляют к хромовой смеси необходимое количество щелочи:



$$18Pb(NO_3)_2 + 7Na_2Cr_2O_7 + 14NH_4OH + 2Na_2SO_4 + 2(NH_4)_2MoO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2(7PbCrO_4 \cdot PbSO_4 \cdot PbMoO_4) + 18NaNO_3 + 18NH_4NO_3 + 7H_2O$$

В качестве примера приводим условия получения свинцово-молибдатных кронов различного оттенка из нитрата и ацетата свинца.

1. Для получения свинцово-молибдатных кронов из нитрата свинца применяют следующую рецептуру (в вес. ч.):

Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ в пересчете на металлический Pb	207
Бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	120
Сульфат натрия безводный Na_2SO_4	14,8
Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$	17,0
Аммиак NH_3 газообразный	5,4

В бак загружают азотную кислоту, разводят ее до 30%-ной и добавляют глет, предварительно взмученный в воде. После растворения глета добавляют воду до общего объема 10 *м*³, дают раствору отстояться и сливают его в реактор. По некоторым данным, лучшие результаты получаются при добавлении к азотной кислоте уксусной в количестве 20—25 *кг* (считая на 100%-ную).

В другом баке растворяют бихромат, сульфат натрия и молибдат аммония, добавляют воду до общего объема 10 *м*³ и также дают раствору отстояться.

Осаждение пигмента производится путем приливания в течение 16—18 мин. хромовой смеси к раствору соли свинца, находящейся в реакторе. Маточный раствор после осаждения должен содержать небольшой избыток соли свинца и небольшое количество кислоты, соответствующее примерно 12,5 *мг-экв/л*. Если после осаждения кислотность маточного раствора отличается от своего оптимального значения, ее нужно отрегулировать добавлением кислоты или щелочи.

При более длительном осаждении и большей кислотности раствора пигмент приобретает синеватый оттенок. После осаждения продолжают размешивание в течение 1 часа до перехода лимонно-желтого осадка в ярко-красный, дают осесть пигменту, сливают осветленный маточный раствор и добавляют стабилизатор — фталат свинца или гидрат окиси алюминия. Фталат свинца вводят в виде водной суспензии в количестве 0,5% по отношению к сухому пигменту.

Для получения гидрата окиси алюминия в реактор добавляют 23—40 *кг* сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и аммиака из расчета осаждения всего алюминия и создания нейтральной среды (pH = 6,5—7,5). Затем суспензию пигмента фильтруют и сушат при 100°. Выход пигмента 318 *кг*.

Пигмент, полученный по этому способу, обладает ярким оранжево-красным цветом с желтоватым оттенком.

2. Свинцово-молибдатные крона из ацетата свинца наиболее часто получают по следующей рецептуре (в вес. ч.), в которой уксусная кислота берется из расчета получения нейтральной соли:

Глет PbO	223
Уксусная кислота CH_3COOH	120
Бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	112
Сульфат натрия безводный Na_2SO_4	72
Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$	19,2

В баке растворяют глет в уксусной кислоте, разбавляют раствор до 3,5 $м^3$ и дают ему отстояться. В другом баке растворяют в воде бихромат, сульфат натрия и молибдат аммония и также доводят общий объем до 3,5 $м^3$. Осаждение производится в разных условиях, что определяет оттенок пигмента — чистый оранжево-красный или с синеватым оттенком.

Для получения пигмента чистого оранжево-красного цвета сливают в реактор раствор соли свинца и затем, в течение очень короткого времени — 45 сек., — раствор хромовой смеси. Такой быстрый слив хромовой смеси достигается тем, что раствор сначала направляют в бак, работающий под давлением, и лишь оттуда в реактор. Небольшую часть хромовой смеси оставляют в растворительном баке для корректировки. Затем быстро разбавляют суспензию водой с целью снижения кислотности до 25—30 *мг-экв/л* и добавляют оставшуюся часть хромовой смеси, оставляя в растворе лишь небольшой избыток свинца. После этого размешивают суспензию в течение 20—25 час. до образования пигмента ярко-красного цвета, оставляют его на отстой, сливают маточный раствор и добавляют стабилизатор — фталат свинца или гидрат окиси алюминия (1,2% на сухой пигмент). Пигмент затем фильтруют и сушат.

Для получения пигмента с синеватым оттенком применяют иной метод слива, а осаждение производят при избытке соли свинца, регулируя его в зависимости от необходимого оттенка пигмента.

Для получения пигмента с несильно выраженным синеватым оттенком сливают в реактор небольшую часть раствора соли свинца (~150 *л*), а затем через смесительную трубу в течение 45 мин. добавляют оба раствора, т. е. соль свинца и хромовую смесь, регулируя их поступление таким образом, чтобы соль свинца была в значительном избытке. В связи с этим после слива небольшая часть (~25 *л*) хромовой смеси остается в растворительном баке. Кислотность раствора должна быть такой же, как указано выше. Затем перемешивают суспензию в течение 20—24 час. до образования ярко-красного пигмента и медленно добавляют оставшуюся хромовую смесь, оставляя в растворе лишь небольшой избыток соли свинца. Дают пигменту отстояться, сливают маточный раствор, добавляют фталат свинца в количестве ~1,2% от веса сухого пигмента или гидрат окиси алюминия в том же количестве, фильтруют и сушат.

Синеватый оттенок пигмента может быть усилен путем уменьшения избытка соли свинца в смесительной трубке при сливе растворов; при этом оба бака освобождаются от растворов одновременно.

Известны и некоторые другие рецептуры получения свинцово-молибдатного крона из ацетата свинца (табл. 46), однако они не отличаются существенным образом от приведенной выше (вес. ч.).

ТАБЛИЦА 46

Состав	№ 1	№ 2	№ 3
Глет PbO	223	223	223
Уксусная кислота CH_3COOH	60	136	150
Бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	108	108	112
Сульфат натрия Na_2SO_4	160	160	70
Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$	19,2	19,2	19,2
Поташ K_2CO_3	—	48	—

Суспензия фталата свинца получается в результате взаимодействия раствора фталата натрия с раствором ацетата свинца.

Контроль производства при изготовлении свинцово-молибдатного крона должен осуществляться с особой тщательностью, так как даже незначительное отступление от указанных выше условий приводит к получению пигмента не ярко-красного цвета, а оранжевого или темно-желтого. Поэтому все параметры производства: концентрация исходных растворов, их температура, продолжительность размешивания, температура сушки пигмента и, главное, pH растворов — должны подвергаться тщательному контролю в соответствии с регламентом.

Приводим технические требования к оранжевым и красным свинцовым кронам:

	Свинцово-молибдатный крон
Содержание $PbMoO_4$ в %, не менее	8,0
Содержание растворимых в воде солей в %, не более	0,5
Содержание влаги гигроскопической в %, не более	1,0
Реакция водной вытяжки	Нейтральная (pH = 6,5—7,0)
Остаток на сите с 10 000 *отв/см*^{2} в %, не более	0,5
Цвет и оттенок	По эталону
Укрывистость в пересчете на сухой пигмент в *г/м*^{2}, не более	60
Интенсивность, не менее	0,9

Глава XII

ЦИНКОВЫЕ КРОНА

Начало применения цинкового крона в качестве пигмента относится к XVIII столетию, однако техническое значение этот пигмент приобрел только в 1847 г., когда был разработан способ его получения, состоящий в обработке окиси цинка кислотой и калиевым хромпиком. Более ранний способ, заключающийся во взаимодействии цинкового купороса с хроматом калия, был связан с большим расходом серной кислоты и значительными потерями бихромата.

Работами, проведенными в Советском Союзе в 1936—1938 гг., установлено, что в качестве цинковых кронов может применяться целая группа хроматов цинка различного типа. Проведенными исследованиями изучен состав, строение и свойства этих хроматов, установлены оптимальные методы производства цинковых кронов различного состава и разработан новый тип высокоосновных коррозионноустойчивых цинковых кронов для грунтовок * [25—29].

Состав, свойства и области применения

В качестве цинковых кронов применяют основные хроматы цинка и двойные соединения основных хроматов цинка и хромата щелочного металла, преимущественно калия (в дальнейшем они называются двойными хроматами цинка и калия).

Состав хроматов, применяемых в качестве пигментов, может быть представлен общей формулой: $4ZnO \cdot xCrO_3 \cdot \frac{x}{a} K_2O \cdot 3H_2O$.

В этой формуле значение x колеблется от 1 до 4, a является функцией от x и колеблется от 4 до ∞. При значении x от 4 до $\sim$2,5 a остается постоянным и равняется 4; при x ниже 2,5 значение a постепенно возрастает и при $x = 1$ достигает ∞ [25].

Предельными соединениями по этой формуле являются, с одной стороны, трехосновной хромат состава $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$, который может быть представлен как $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$, с другой, —

---

* Высокоосновные цинковые крона начали применяться в СССР в качестве пигмента для грунтовок с 1938 г., когда были опубликованы сообщения о методе их производства, выдано авторское свидетельство и освоен их выпуск в производственных условиях под названием грунтовочный или авиакрон. В США первый патент на высокоосновные цинковые крона получен в 1940 г. [30].

двойной хромат цинка и калия состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$, который может быть представлен как $3ZnCrO_3 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot$ $\cdot 2H_2O$ *.

Из основных хроматов цинка в качестве пигмента применяют высокоосновной — трехосновной — хромат, или триоксихромат, $ZnCrO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. Он известен также по названием грунтовочный цинковый крон [28].

Трехосновной хромат цинка иногда применяют в смеси с небольшим количеством окиси или гидроокиси цинка (10—20%) $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 + nZn(OH)_2$; эту смесь иногда необоснованно называют тетраоксихроматом цинка.

Из двойных хроматов в качестве пигментов применяют $4ZnO \cdot$ $\cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ (предельное соединение), а также соединения с значением x не менее 2,5. Эти крона могут быть представлены формулой $4ZnO \cdot xCrO_3 \cdot \frac{x}{4} K_2O \cdot 3H_2O$ или $3ZnCrO_4 \cdot K_2CrO_4 \cdot$ $\cdot nZn(OH)_2 \cdot xH_2O$, где n может колебаться от 1 до 3.

В табл. 47 приведены в качестве примера химический состав, процентное содержание отдельных составных частей, а также значение a для некоторых хроматов цинка, применяемых в качестве пигментов.

ТАБЛИЦА 47

Пигмент	Примерная формула	Значение a	Химический состав, %			
			ZnO	CrO_3	K_2O	H_2O
Двойной хромат цинка и калия	$4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$	4	37,5	45,2	11,2	5,8
То же	$4ZnO \cdot 3CrO_3 \cdot 0{,}76K_2O \cdot 3H_2O$	4	42,8	40,0	9,27	7,2
» »	$4ZnO \cdot 2{,}74CrO_3 \cdot 0{,}68K_2O \cdot 3H_2O$	4	45,0	38,0	8,9	8,0
» »	$4ZnO \cdot 2{,}4CrO_3 \cdot 0{,}56K_2O \cdot 3H_2O$	4,35	47,9	35,7	7,7	8,2
» »	$4ZnO \cdot 1{,}7CrO_3 \cdot 0{,}32K_2O \cdot 3H_2O$	5,3	55,8	29,2	5,2	9,5
» »	$4ZnO \cdot 1{,}12CrO_3 \cdot 0{,}125K_2O \cdot 3H_2O$	10	64,2	22,1	2,1	11,0
Высокоосновной хромат цинка	$4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$	—	67,2	19,7	Нет	12,7
Высокоосновной хромат цинка в смеси с гидроокисью или окисью цинка	$4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O + nZn(OH)_2$	—	68,2	17,0	Нет	14,0

* Состав цинковых кронов может быть также представлен в виде комплексных соединений типа «гексоловых» солей $[M(OH)_6]\,x_a$, в которых молекулы воды заменены гидроокисью металла. Крон состава $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ может быть изображен в виде комплексной соли $\left[Zn\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>Zn\right)_3\right]CrO_4$.

Количество составных частей (групп) цинкового крона находится между собою в определенной зависимости, и содержание одной из групп определяет содержание остальных: чем больше CrO_3, тем больше калия, меньше ZnO и H_2O. Практически содержание CrO_3 в цинковом кроне колеблется от 17 до 45%, K_2O от 0 до 11%, ZnO от 68 до 37%, H_2O с 12 до 6% [25]. Эта зависимость показана на рис. 115.

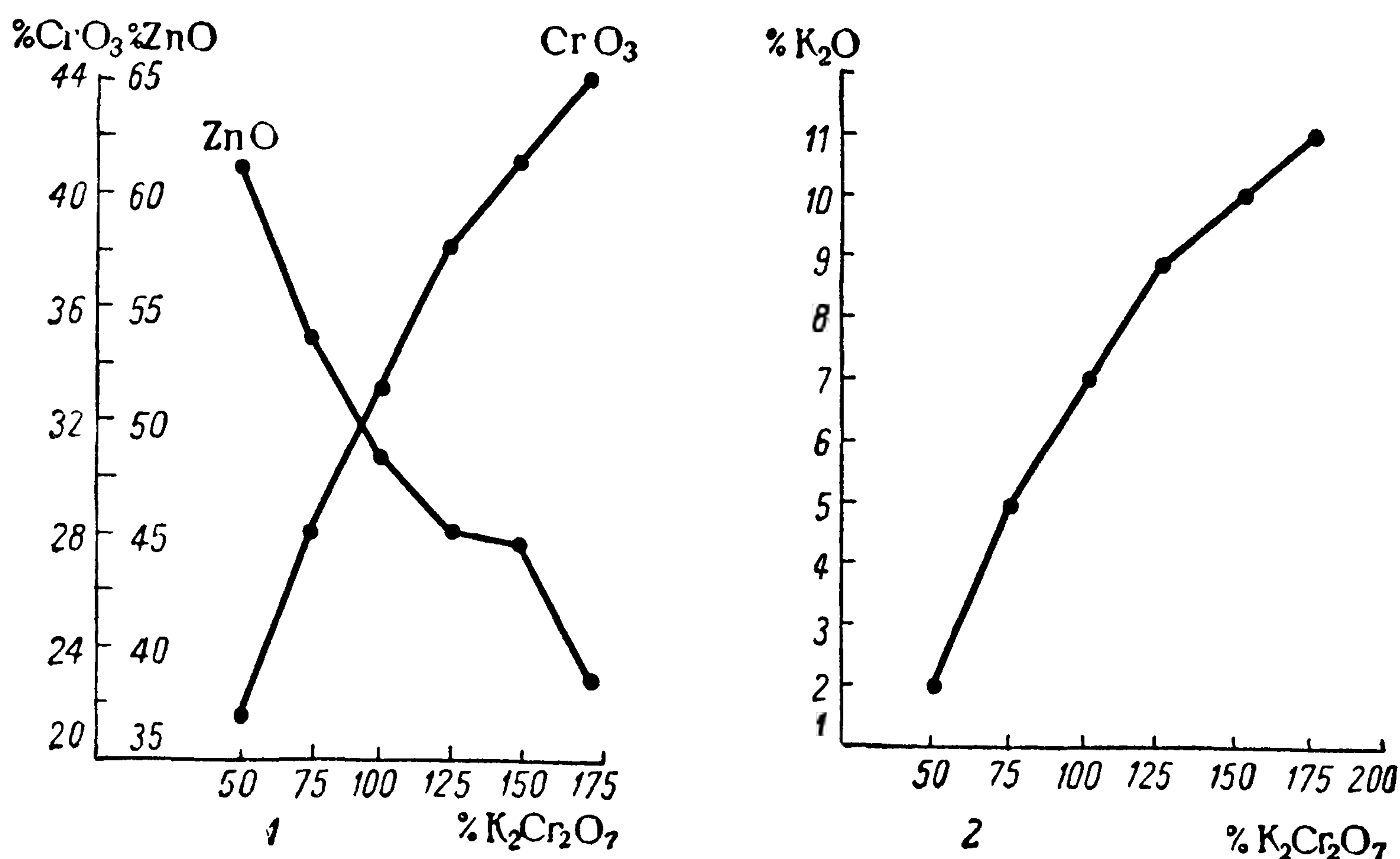


Рис. 115. Содержание в цинковом кроне ZnO, CrO_3 (*1*) и K_2O (*2*) в зависимости от количества $K_2Cr_2O_7$, взятого для обработки окиси цинка.

Уд. вес цинкового крона 3,41—3,59, насыпной вес 900 *г/л*, удельная поверхность 5 *м²/г*. Свойства цинковых кронов (табл. 48) находятся в зависимости от их состава [27].

ТАБЛИЦА 48

Содержание в кроне групп, %		Содержание гигроскопической воды, в % к навеске	Маслоемкость краски, готовой к употреблению	Интенсивность	Объем 100 *г* крона в воде, *мл*	Цвет масляной краски
CrO_3	K_2O					
21,6	2,0	3,0	45,7	0,7	500	Блекло-желтый
28,1	5,0	2,9	44,5	0,9	340	Несколько насыщеннее
33,2	7,0	1,7	39,2	1,0	300	» »
38,0	8,9	1,0	41,7	1,2	165	Интенсивно-желтый
41,2	10,0	0,5	36,0	1,4	150	»
43,9	10,8	0,3	35,0	1,4	130	Наиболее насыщенный

Высокоосновной хромат цинка (триоксихромат) обладает блеклым желтым цветом, большой маслоемкостью (30—35), малой интенсивностью и слабой укрывистостью (160—180 *г/м²*). Его

гигроскопичность, а также объем, занимаемый осадком в воде, значительны, светостойкость невелика. Таким образом, пигментные свойства этого крона не вполне удовлетворительны. Но зато он обладает очень высокими антикоррозионными свойствами, особенно при нанесении на легкие металлы и сплавы, например, алюминий, дюралюминий и электрон.

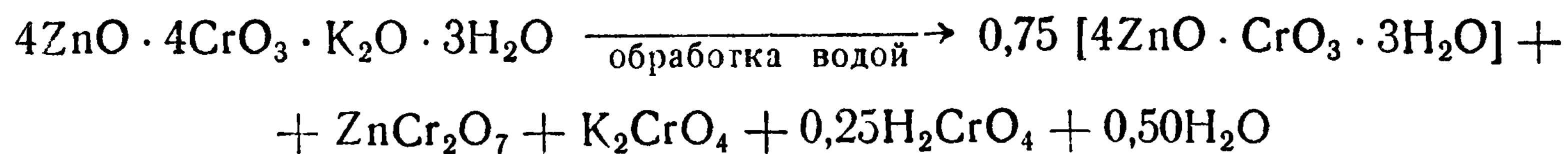
Высокоосновной хромат цинка малорастворим в воде, даже при нагревании, при этом лишь происходит очень медленное выщелачивание из него хромовой кислоты.

Двойные хроматы цинка и щелочного металла обладают насыщенным светло-лимонным цветом и весьма высокими пигментными свойствами: чем больше в кроне содержание групп CrO_3, тем светлее и насыщеннее цвет, выше укрывистость, интенсивность и светостойкость и меньше маслоемкость.

Укрывистость двойных хроматов цинка и щелочного металла несколько ниже, чем свинцовых кронов, а именно 100—125 *г/м²*, интенсивность тоже ниже, а светостойкость значительно выше. Правильно изготовленные цинковые крона этого состава выдерживают без изменения цвета довольно длительное солнечное освещение; при этом они приобретают лишь зеленоватый оттенок.

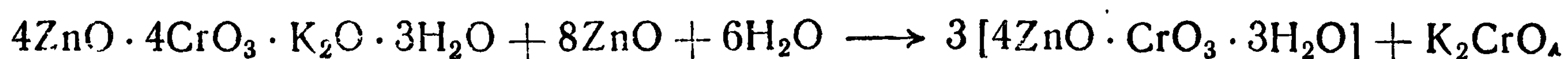
Двойные хроматы цинка и щелочного металла частично растворяются в воде, причем растворимость их растет с температурой. Процесс их растворения заключается в извлечении ионов K, Zn и CrO_3. В результате каждой обработки водой получается новый крон с меньшим содержанием K и CrO_3, но вполне отвечающий по своему составу общей формуле $4ZnO \cdot xCrO_3 \cdot \frac{x}{a} K_2O \cdot 3H_2O$. После обработки большим количеством горячей воды крон любого состава переходит в трехосновной хромат состава $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$, который почти не растворяется в воде.

Полное удаление водорастворимой части из крона может быть представлено следующим схематическим уравнением:



$$4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O \xrightarrow[\text{обработка водой}]{} 0{,}75\,[4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O] + ZnCr_2O_7 + K_2CrO_4 + 0{,}25H_2CrO_4 + 0{,}50H_2O$$

Таким образом, крона с высоким содержанием K и CrO_3 могут быть переведены обработкою водой (в особенности, при нагревании) в крона с более низким содержанием этих составных частей [25, 26]. Этот перевод может быть значительно ускорен добавлением окиси цинка, которая реагирует с двойным хроматом даже на холоду с образованием соединений с меньшим содержанием K и CrO_3:



$$4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O + 8ZnO + 6H_2O \longrightarrow 3\,[4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O] + K_2CrO_4$$

Маточный раствор при этом приобретает щелочной характер, свойственный монохромату калия (pH = 8).

Оказалось также [25], что соединения с малым содержанием калия, в том числе и трехосновной хромат, могут быть переведены в двойные хроматы любого состава до предельного путем обработки их раствором хромпика.

В кислотах и щелочах цинковые крона любого состава растворяются легко и полностью.

При нагревании до 150° цинковый крон не изменяется, а при нагревании до 280—300° он разлагается, превращаясь в массу темно-серого или черного цвета. При этом в трехосновном хромате цинка $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ гидрат окиси цинка $Zn(OH)_2$ переходит

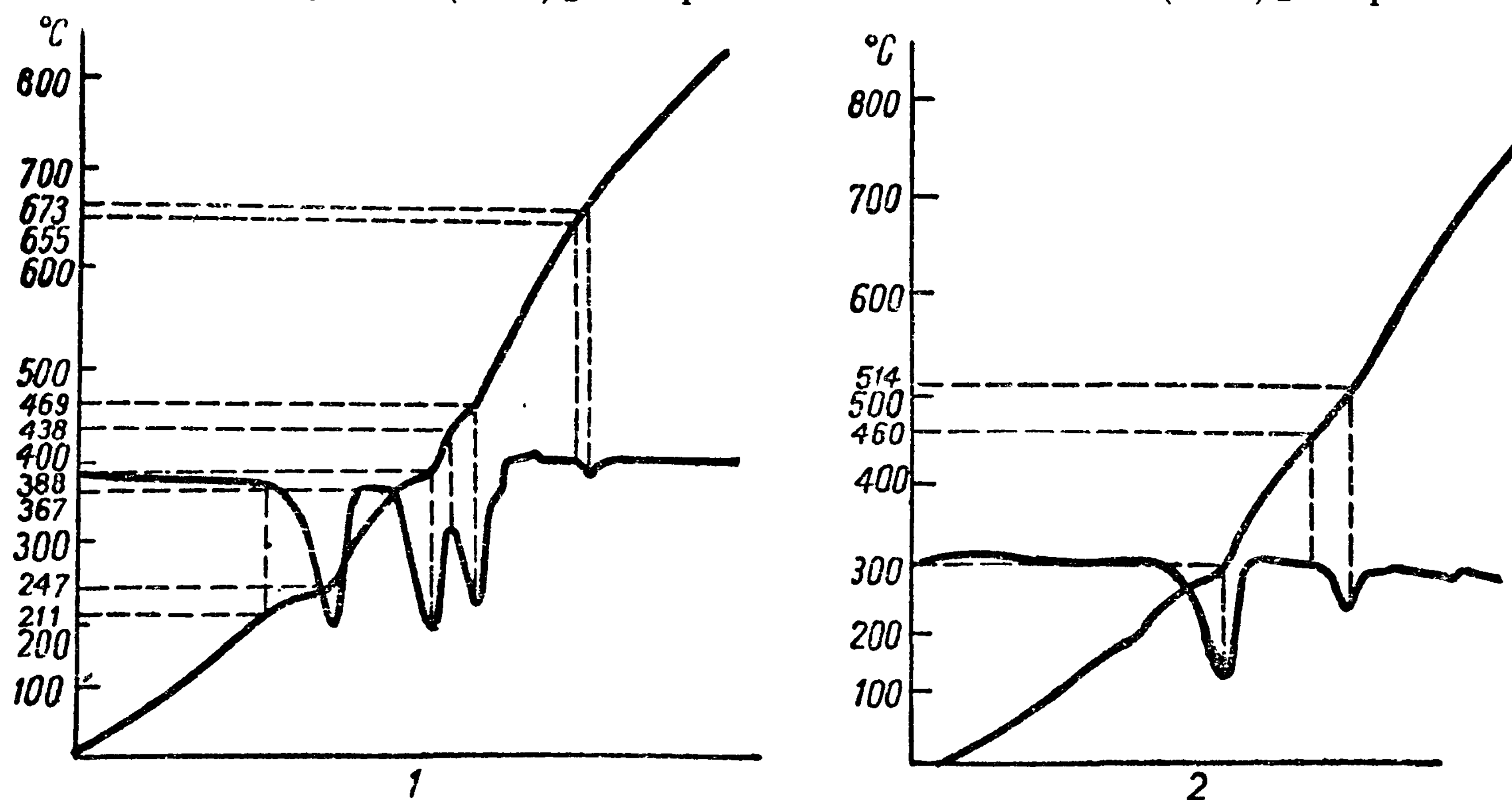


Рис. 116. Кривые разложения цинкового крона при нагревании (термограммы):

1 — состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$; *2* — $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$.

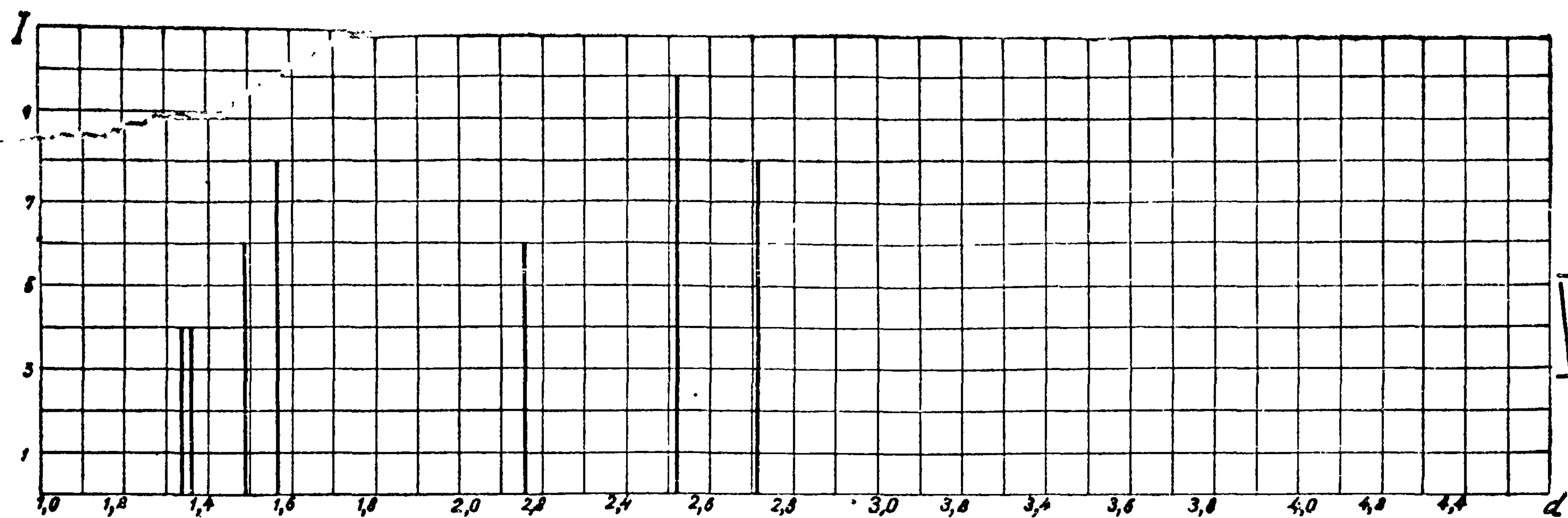
в ZnO, хромат цинка $ZnCrO_4$ распадаетсся на ZnO и Cr_2O_3, часть окиси цинка остается в неизмененном виде, а часть соединяется с окисью хрома в хромит цинка $ZnO \cdot Cr_2O_3$.

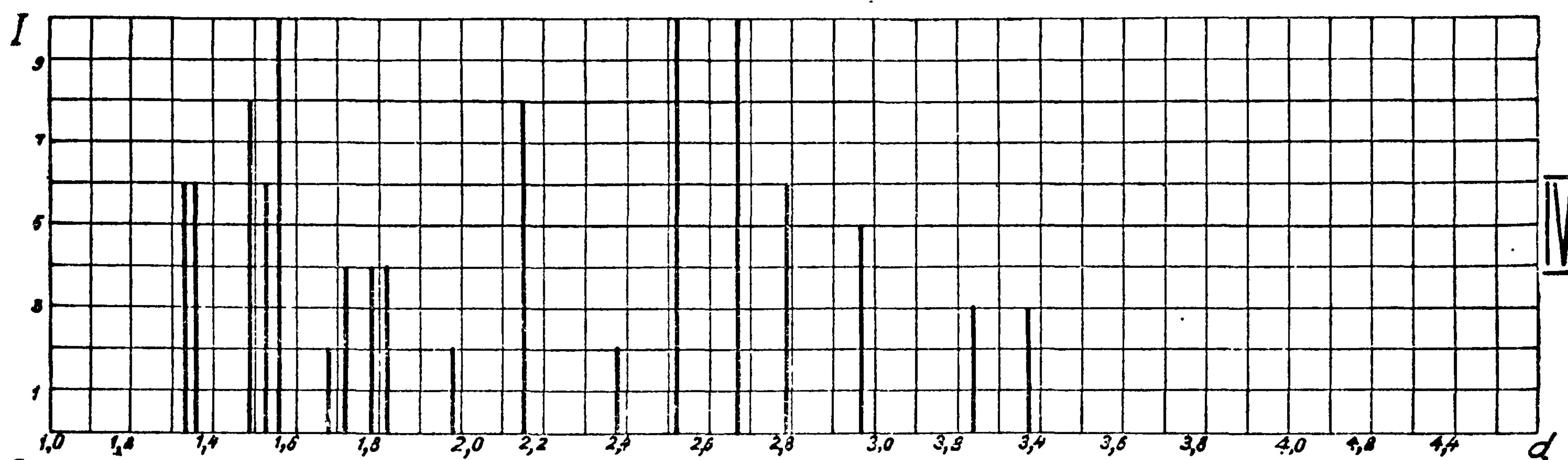
Двойные хроматы цинка и калия $3ZnCrO_4 \cdot K_2CrO_4 \cdot nZn(OH)_2 \cdot xH_2O$ разлагаются таким же образом, за исключением хромата щелочного металла K_2CrO_4, который остается без изменения. При обработке прокаленного двойного хромата цинка и калия водой, даже холодной, весь монохромат калия легко переходит в раствор.

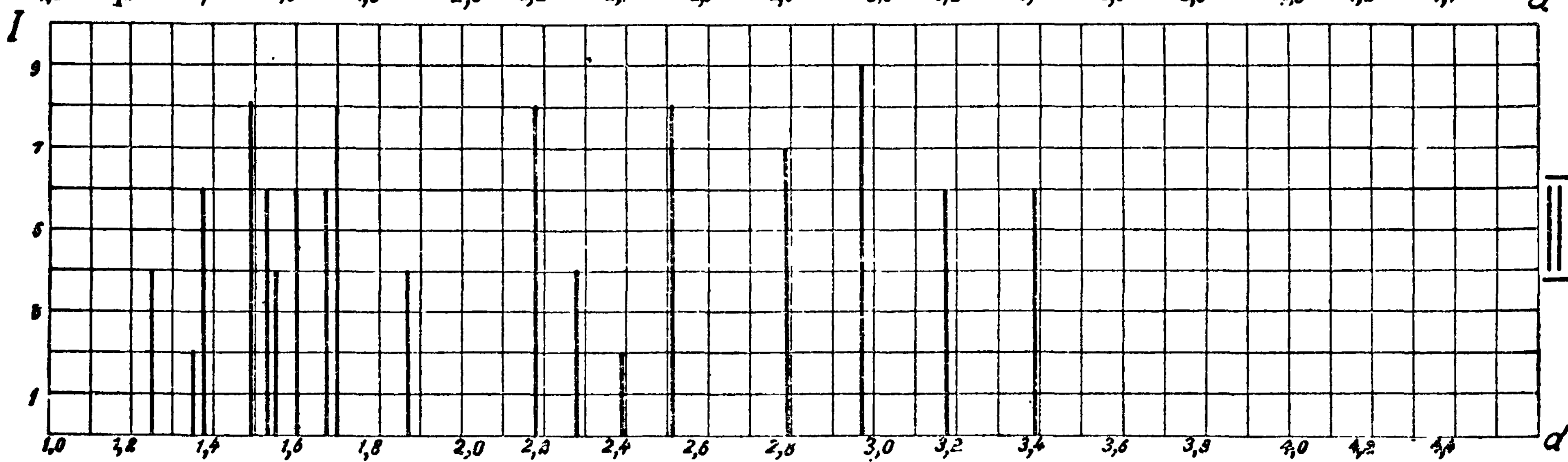
На рис. 116 помещены термограммы хроматов цинка.

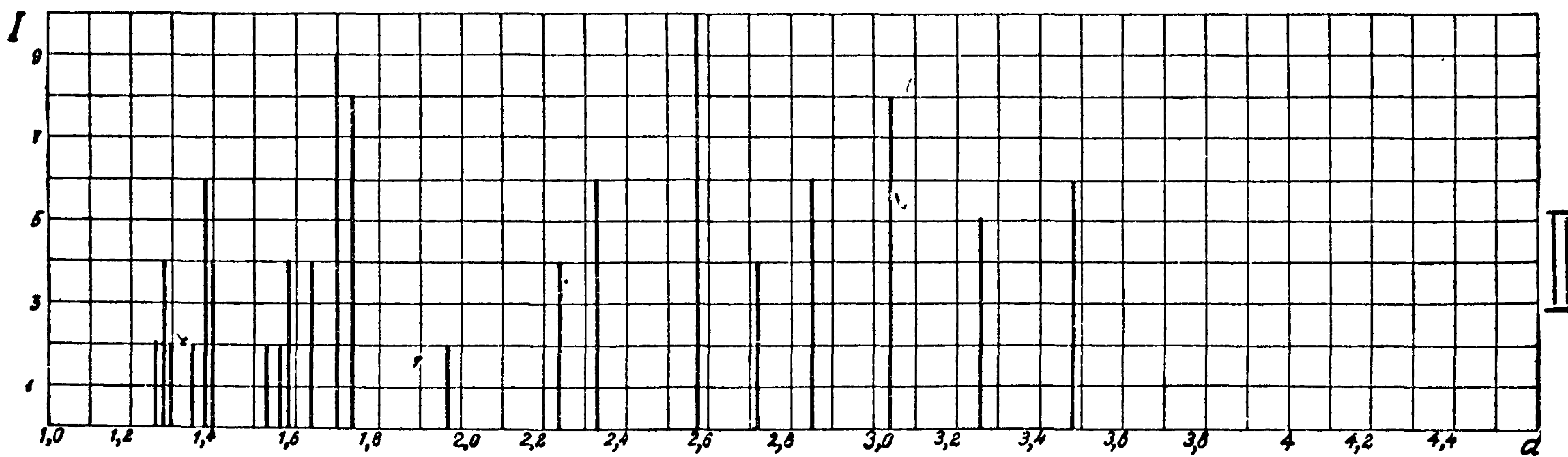
Рентгенографическое изучение цинковых кронов показало, что крона предельного состава: с одной стороны, $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$, с другой, $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ — следует рассматривать как самостоятельные химические соединения, так как их рентгенограммы весьма сильно различаются между собою.

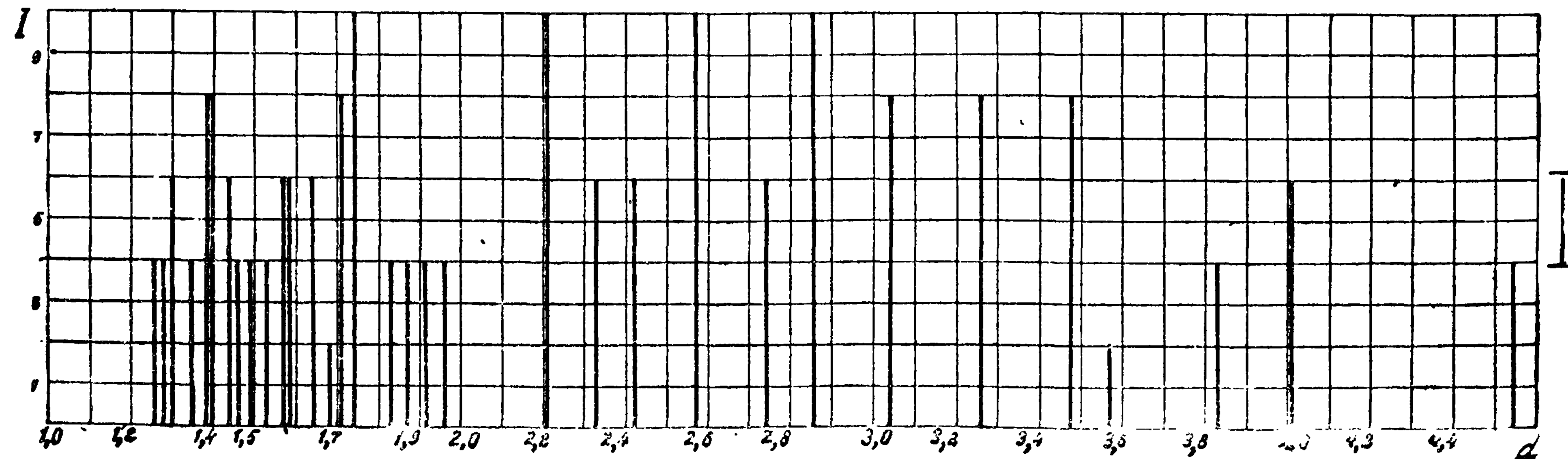
Крон же, содержащий калий хотя бы в небольшом количестве, не отличается по своему строению от крона предельного состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$.


I
d
V


I
d
IV


I
d
III


I
d
II


I
d
I

Замена в цинковом кроне калия натрием резко изменяет характер кристаллической решетки [27].

На рис. 117 приведены рентгенограммы цинковых кронов.

Раньше в качестве цинкового крона применяли лишь двойные хроматы цинка и калия (отдельные соединения). В связи с невысокой укрывистостью и интенсивностью эти крона применялись в ограниченном количестве для изготовления масляных и эмалевых красок, а также зеленей.

Сравнительно недавно была установлена высокая антикоррозионная способность цинковых кронов и целесообразность их применения для грунтовок.

Работами, проведенными в Институте лаков и красок и в Институте авиационных материалов в 1936—1938 гг., было показано, что наилучшими антикоррозионными свойствами обладает высокоосновной хромат цинка, особенно при нанесении его на легкие металлы и сплавы, применяемые в самолетостроении.

В настоящее время в качестве пигментов применяют как высокоосновные хроматы цинка, так и двойные хроматы цинка и калия, первые — для изготовления грунтовок, вторые — как для грунтовок, так и для наружных покрасок и для зеленей.

Антикоррозионные свойства цинковых кронов обусловлены пассивирующим действием их растворимых хромовокислых соединений. Особенности высокоосновного хромата цинка объясняются медленным выщелачиванием из него хромовокислых групп, их кислым (слабокислым) характером, а также способностью к мылообразованию.

Обычно грунтовки для легких металлов и сплавов изготовляются из высокоосновного хромата цинка, а для черных металлов — как из высокоосновного, так и из двойного хромата цинка и калия.

Особый интерес для черных металлов представляют грунтовки на основе смеси двойного хромата цинка и калия с цинковыми белилами. Пассивирующее действие хроматных групп усиливается при этом щелочным характером среды.

Следует отметить, что высокоосновные хроматы цинка трудно совмещаются с некоторыми искусственными смолами, обладающими кислым характером.

Рис. 117. Расположение и интенсивность интерференционных линий на рентгенограммах хроматов цинка:

I — состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$, полученного из $ZnCl_2$ обработкой K_2CrO_4; *II* — того же состава, но полученного из ZnO обработкой $K_2Cr_2O_7$ и HCl; *III* — состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot Na_2O \cdot 3H_2O$, полученного из ZnO обработкой $Na_2Cr_2O_7$ и HCl; *IV* — состава $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$, полученного из ZnO обработкой CrO_3; *V* — того же состава, но полученного обработкой сложного хромата цинка и калия горячей водой.

Химические основы процесса

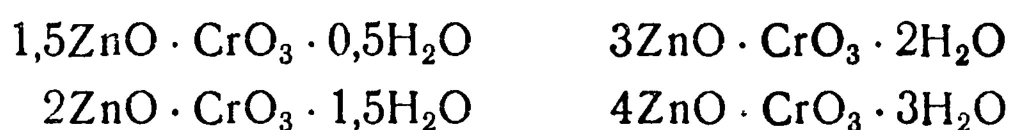
Основные хроматы цинка $ZnCrO_4 \cdot nZn(OH)_2$ были впервые изучены Грегером в 1911 г. [31] и лишь в 1938 г. предложены Рискиным [25, 27, 28] в качестве пигментов. Эти соединения бывают различной основности и могут быть разделены на две группы: низко- и высокоосновные; примерное значение n для первых <3, а для вторых $\geqslant 3$.

Основные хроматы цинка обычно получаются обработкой окиси цинка раствором хромового ангидрида, но при этом одновременно могут образоваться моно- и бихроматы цинка $ZnCrO_4$ и $ZnCr_2O_7$.

Бихромат цинка легко растворяется в воде, монохромат растворяется частично и легко разлагается водою. Основные хроматы цинка в воде не растворяются, причем низкоосновные разлагаются, а высокоосновные устойчивы к действию воды.

Состав хроматов цинка зависит преимущественно от количества хромового ангидрида, которое берется для обработки окиси цинка. При высокой его концентрации и большом избытке в растворе остается значительное количество бихромата цинка, а в осадок выделяется монохромат цинка. При снижении концентрации хромового ангидрида содержание хромата цинка в растворе уменьшается, осадок при этом состоит из хромата цинка низкой основности. При низкой концентрации хромового ангидрида образуется высокоосновной хромат цинка, раствор при этом почти свободен от растворимых солей.

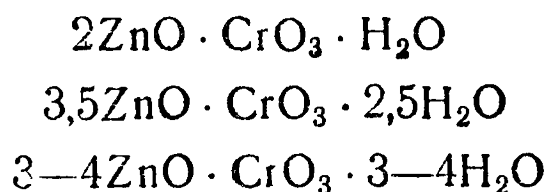
Грегер установил, что монохромат цинка выделяется в виде гидратированного соединения $ZnCrO_4 \cdot H_2O$ * и что в ряду основных хроматов цинка существуют соединения определенного химического состава, а именно:



$1{,}5ZnO \cdot CrO_3 \cdot 0{,}5H_2O$ $\quad$ $3ZnO \cdot CrO_3 \cdot 2H_2O$

$2ZnO \cdot CrO_3 \cdot 1{,}5H_2O$ $\quad$ $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$

Файнкнехт и Гюги-Кармес [33] в недавно проведенной работе приписывают основным хроматам цинка несколько иной состав, а именно:



$$2ZnO \cdot CrO_3 \cdot H_2O$$

$$3{,}5ZnO \cdot CrO_3 \cdot 2{,}5H_2O$$

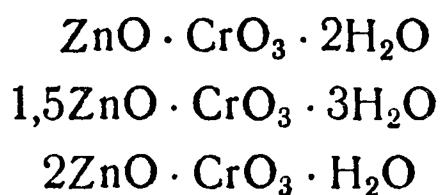
$$3\text{—}4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3\text{—}4H_2O$$

Высокоосновной хромат цинка, по их мнению, может быть как трех-, так и четырехосновным. Оба эти хромата построены совершенно одинаково, переход трехосновного хромата в четырехосновной достигается заменой части ионов CrO_4^{2-} на OH^-.

---

* Безводный хромат цинка $ZnCrO_4$ получается с трудом путем нагревания в запаянной трубке при 220° смеси гидрата окиси цинка с концентрированным раствором бихромата и хромового ангидрида [32]. Его можно также получить осаждением ацетоном из концентрированного раствора бихромата цинка в воде.

Более поздняя (в 1956 г.) и обстоятельно проведенная работа Вудворда, Аллена и Андерсена [34] подтверждает данные Грегера, уточняя лишь содержание воды в хроматах, а именно:



$$ZnO \cdot CrO_3 \cdot 2H_2O$$
$$1{,}5ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$$
$$2ZnO \cdot CrO_3 \cdot H_2O$$

Высокоосновной хромат цинка, по мнению этих авторов, является не самостоятельным химическим соединением, а твердым раствором или смесью твердых растворов переменного состава с отношением

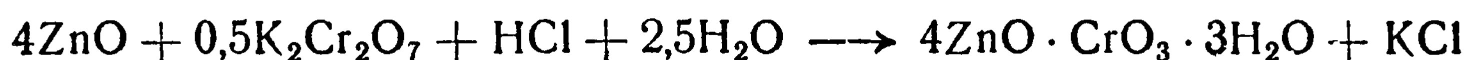


$$ZnO : CrO_3 : H_2O$$

от 4,7 : 1,0 : 3,7

до 3,4 : 1,0 : 2,6

Рискин [25—28] установил, что высокоосновные хроматы цинка могут быть получены обработкой окиси цинка не только хромовым ангидридом, но и смесью хромпика и кислоты, например:

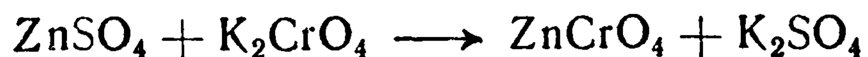


$$4ZnO + 0{,}5K_2Cr_2O_7 + HCl + 2{,}5H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O + KCl$$

При этом могут быть получены соединения различной основности, но не менее, чем у трехосновного хромата $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$, так как они разлагаются водою. Как было показано выше, при разложении водою двойного хромата цинка и калия любого состава также получается трехосновной хромат $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$.

Трехосновные хроматы, полученные различными методами — обработкой окиси цинка хромовым ангидридом или смесью бихромата и кислоты и разложением двойного хромата цинка и калия, — дают одинаковые рентгенограммы. Эти факты дают основание приписать высокоосновному хромату цинка состав $4ZnO \cdot CrO \cdot 3H_2O$.

Двойные соединения основного хромата цинка с хроматом щелочного металла (преимущественно калия) вначале получали взаимодействием водного раствора какой-либо соли цинка с монохроматом калия. Так, например, если к раствору $ZnSO_4$ или $ZnCl_2$ добавить K_2CrO_4, то при этом образуется не нейтральный хромат цинка, как это можно было предположить,



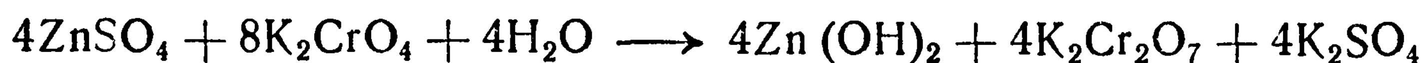
$$ZnSO_4 + K_2CrO_4 \longrightarrow ZnCrO_4 + K_2SO_4$$

а сложное химическое соединение. Это соединение изучалось рядом исследователей, из которых каждый приписывал ему другой состав. Наиболее правильными являются данные, согласно которым это соединение имеет состав $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$.

При наличии в растворе избытка K_2CrO_4 образующееся соединение способно адсорбировать некоторое количество этой соли.

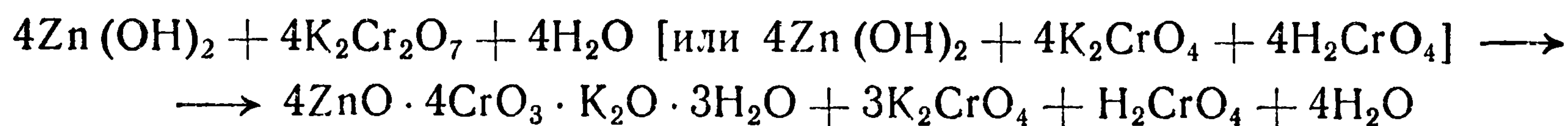
При длительном нахождении в маточном растворе адсорбированный K_2CrO_4 снова переходит в раствор.

Процесс образования соединения основного хромата цинка с хроматом калия при сливании с раствором $ZnSO_4$ или $ZnCl_2$ с монохроматом калия или натрия, по данным Рискина [25], может быть представлен следующим образом. Цинк под действием хромата калия осаждается из раствора в виде гидрата окиси цинка или основной соли цинка состава $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$ (об основных солях цинка см. ниже), а хромат калия переходит в бихромат. Своеобразие этой реакции обусловлено щелочным характером монохромата калия и низким pH (pH = 5,2), при котором происходит осаждение $Zn(OH)_2$:



$$4ZnSO_4 + 8K_2CrO_4 + 4H_2O \longrightarrow 4Zn(OH)_2 + 4K_2Cr_2O_7 + 4K_2SO_4$$

Гидрат окиси цинка или основная соль цинка реагируют затем с бихроматом с образованием соединения основного хромата цинка с хроматом калия:



$$4Zn(OH)_2 + 4K_2Cr_2O_7 + 4H_2O \ [\text{или } 4Zn(OH)_2 + 4K_2CrO_4 + 4H_2CrO_4] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O + 3K_2CrO_4 + H_2CrO_4 + 4H_2O$$

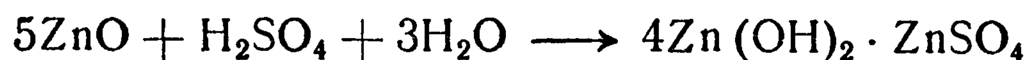
Образование при этих реакциях крона предельного состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ обусловлено тем, что при этом бихромат всегда имеется в избытке по отношению к гидроокиси или основной соли цинка, что, как будет показано ниже, приводит к получению крона предельного состава.

В производственных условиях, как уже было указано, цинковый крон приготовляют, обрабатывая окись цинка кислотой и бихроматом.

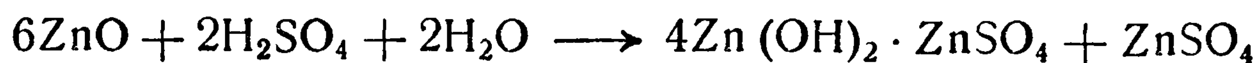
Рецептура, применявшаяся до недавнего времени для производства цинковых кронов, была основана не на стехиометрических расчетах, а на практических данных. Часто пользовались старой рецептурой, по которой 100 вес. ч. цинковых белил обрабатывали сначала 48 вес. ч. серной кислоты, а затем — 100 вес. ч. бихромата. Исследовательские работы последних лет внесли ясность в процесс получения цинковых кронов из белил. Процесс этот состоит из двух стадий: обработки окиси цинка кислотой и взаимодействия образовавшейся основной соли цинка с бихроматом.

Процессы, происходящие при обработке окиси цинка кислотой, могут быть представлены следующим образом [25]: при размешивании с серной или соляной кислотой, взятыми в количестве меньше эквимолекулярного, часть цинка переходит в раствор в виде сульфата или хлорида, а часть остается в осадке. Осадок, независимо от количества взятой кислоты, представляет собою основную соль состава $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$ или $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ в зависимости от того, какой кислотой была обработана окись цинка. Распределение цинка между осадком и раствором зависит исключительно от количества кислоты, которой обрабатывается

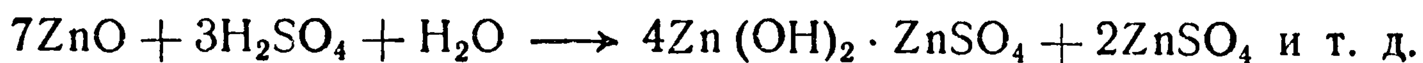
окись цинка: чем больше кислоты взято для обработки окиси цинка, тем больше ее переходит в раствор. Взаимодействие окиси цинка с серной кислотой может быть представлено следующими уравнениями:



$$5ZnO + H_2SO_4 + 3H_2O \longrightarrow 4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$$



$$6ZnO + 2H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 + ZnSO_4$$



$$7ZnO + 3H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow 4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 + 2ZnSO_4 \text{ и т. д.}$$

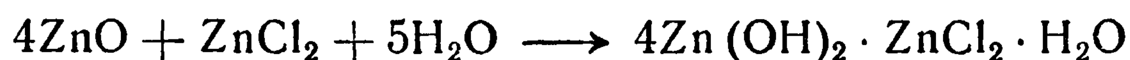
В результате первой реакции, в которой окись цинка обрабатывается 24% кислоты, весь цинк остается в виде основной соли в осадке. Во втором уравнении, где количество кислоты возрастает до 30%, в раствор переходит 17% цинка. В третьей реакции в раствор переходит около 30% цинка и т. д. Если количество серной кислоты, взятой для обработки окиси цинка, меньше 24%, то при этом лишь часть цинка переходит в основную соль, остальное же количество окиси цинка остается в неизменном или гидратированном виде.

Таким же образом протекает процесс при обработке окиси цинка соляной кислотой:



$$5ZnO + 2HCl + 4H_2O \longrightarrow 4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$$

Вместо кислоты окись цинка можно обрабатывать растворимыми солями цинка. В этом случае, так же как и при обработке соляной кислотой, образуются основные соли цинка указанного выше состава:



$$4ZnO + ZnCl_2 + 5H_2O \longrightarrow 4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$$

Основные соли цинка не растворяются в воде и почти не разлагаются холодной водой. Горячей же водой, особенно при длительной повторной обработке, они разлагаются на окись цинка и соответствующую среднюю водорастворимую соль $ZnSO_4$ или $ZnCl_2$. Основные соли цинка (сульфаты и хлориды) значительно легче вступают в реакцию с бихроматом, чем окись цинка.

Вторая стадия процесса заключается в получении цинкового крона в результате взаимодействия основных солей цинка с бихроматом. По данным Рискина [25, 27], количество добавляемого бихромата может колебаться в довольно широких пределах — от 45 до 180 вес. ч. $K_2Cr_2O_7$ на 100 вес. ч. окиси цинка. В соответствии с этим цинковые крона получаются состава от высокоосновного хромата $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ до двойного хромата предельного состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$. Кроме этих двух кронов, можно получить целый ряд цинковых кронов промежуточного состава (см. стр. 357).

Процессы, происходящие при взаимодействии окиси цинка, обработанной кислотой, с бихроматом, весьма сложны.

Водный раствор бихромата можно рассматривать как смесь хромовой кислоты с монохроматом:



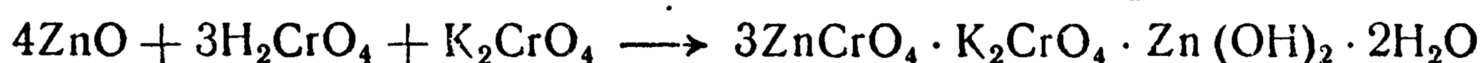
$$K_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow K_2CrO_4 + H_2CrO_4$$

Количество свободной хромовой кислоты можно увеличить, добавляя к раствору хромпика кислоту:



$$2K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow K_2CrO_4 + 3H_2CrO_4 + K_2SO_4$$

При взаимодействии смеси хромовой кислоты и монохромата калия с окисью цинка образуются цинковые крона, состав которых соответствует указанной выше общей формуле и зависит от соотношения между отдельными ингредиентами смеси (окиси цинка, хромовая кислота, монохромат калия). Для примера ниже приведены реакции образования цинковых кронов различного состава



$$4ZnO + 3H_2CrO_4 + K_2CrO_4 \longrightarrow 3ZnCrO_4 \cdot K_2CrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$$



$$[\text{или} \quad 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O] \qquad (1)$$



$$4ZnO + 2{,}4H_2CrO_4 + 0{,}8K_2CrO_4 + 0{,}6H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot 3{,}2CrO_4 \cdot 0{,}8K_2O \cdot 3H_2O \qquad (2)$$

и, наконец:



$$4ZnO + H_2CrO_4 + 2H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O \qquad (3)$$

Из этих уравнений видно, что между количеством хромовой кислоты и монохромата калия должно существовать определенное отношение в зависимости от состава получаемого крона.

Увеличение количества только одного из реагентов — хромовой кислоты или монохромата калия — существенного влияния на состав получаемых соединений не оказывает.

Точно так же увеличение обоих реагентов выше количества, указанного в реакции [25], не оказывает влияния на состав крона, так как при этом не удается получить крон, содержащий CrO_3 и K_2O больше, чем в соединении $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$. Суммарно уравнение полученного цинкового крона из окиси цинка, кислоты и хромпика может быть представлено уравнением:



$$4ZnO + xK_2Cr_2O_7 + yHCl \longrightarrow \text{цинковый крон различного состава}$$

Особый интерес представляет то обстоятельство, что, изменяя соотношения между реагентами, можно получить трехосновной цинковый крон из бихромата калия



$$8ZnO + K_2Cr_2O_7 + 2HCl + 5H_2O \longrightarrow 2\,[4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O] + 2KCl$$

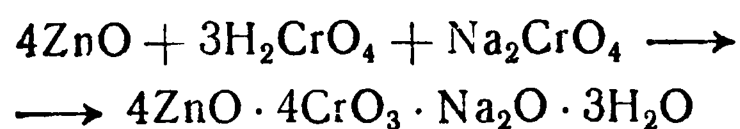
т. е. несмотря на наличие в исходном реагирующем растворе калия, получать цинковый крон, не содержащий калия [25, 27]. Приведенные выше реакции нужно рассматривать как схему.

Калий в цинковом кроне может быть заменен натрием или аммонием. Натриевые цинковые крона удалось приготовить всего лишь недавно, когда Сапгир и Рассудова [35], Бушон и Фокс [36] установили, что их следует получать из сильно концентрированных растворов. Этим способ производства натриевых цинковых кронов

отличается от способа производства калиевых, которые можно получать даже из сильно разведенных растворов.

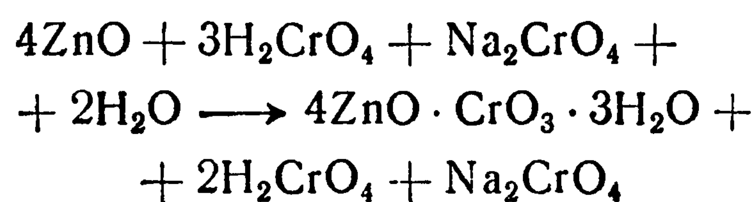
Образование цинкового крона из бихромата натрия в концентрированной среде, как показало исследование Рискина [25], протекает так же, как и калиевого. При этом, в зависимости от количества бихромата, добавленного к окиси цинка, получаются соединения состава от $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ до $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot Na_2O \cdot 3H_2O$ (рис. 118).

В разбавленных растворах лишь часть бихромата вступает в реакцию, образуя цинковый крон. Остальная часть остается в маточном растворе и теряется при промывке пигмента. Так, например, реакция получения цинкового натриевого крона предельного состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot Na_2O \cdot 3H_2O$ протекает в концентрированной среде по уравнению



$$4ZnO + 3H_2CrO_4 + Na_2CrO_4 \longrightarrow 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot Na_2O \cdot 3H_2O$$

а в сильно разбавленной среде по уравнению:



$$4ZnO + 3H_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + 2H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O + 2H_2CrO_4 + Na_2CrO_4$$

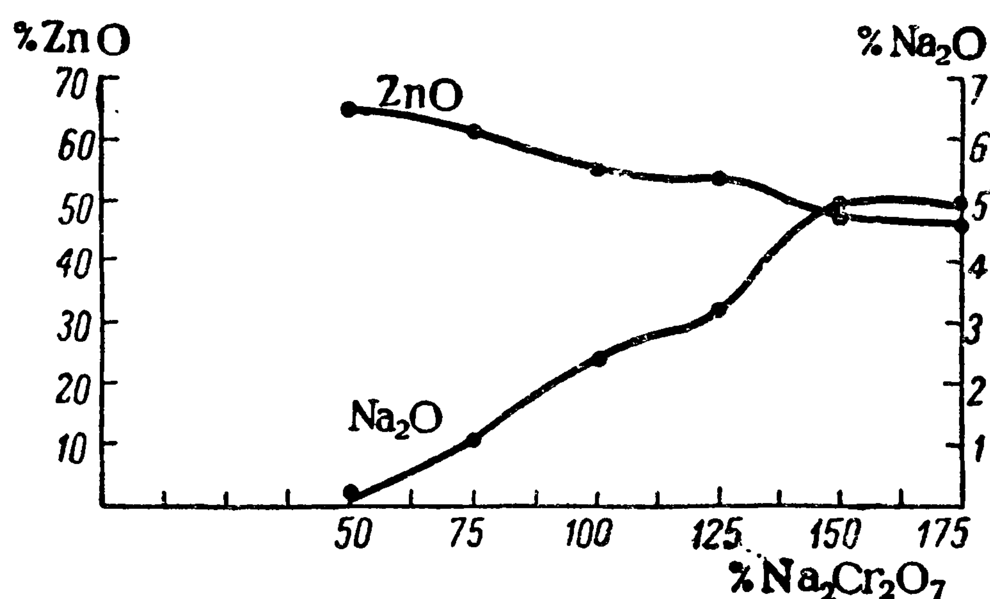
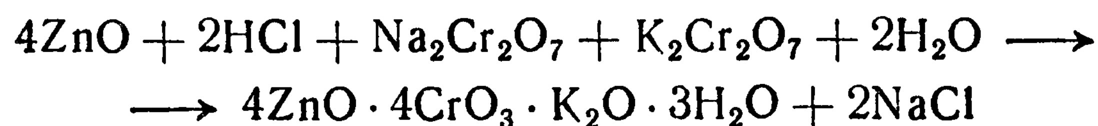


Рис. 118. Содержание ZnO и Na_2O в цинковом кроне в зависимости от количества $Na_2Cr_2O_7$, взятого для обработки окиси цинка.

Таким образом, в первом случае вся хромовая кислота и хромат натрия реагируют с окисью цинка и образуют крон соответствующего состава, а во втором случае в растворе остается весь монохромат натрия и значительное количество хромовой кислоты. Осадок при этом представляет собою основной хромат цинка состава $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$. При осаждении цинкового крона в условиях средней концентрации раствора образуется крон промежуточного состава.

Если при получении цинкового крона пользоваться смесью бихроматов натрия и калия, то в состав крона войдет калий, а не натрий, т. е. группа K_2O как более активная и образующая менее растворимые соединения; натрий же в виде хлористой соли остается в растворе и удаляется при промывке пигмента. Таким образом, реакция будет протекать по следующему уравнению:



$$4ZnO + 2HCl + Na_2Cr_2O_7 + K_2Cr_2O_7 + 2H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O + 2NaCl$$

К таким же результатам приходят, если цинковый крон из бихромата натрия получают в присутствии калиевых солей: KCl, K_2SO_4 и др. При этом также образуется калиевый цинковый крон,

а натрий остается в маточном растворе в виде сульфатов или хлоридов [26].

По своим свойствам натриевые цинковые крона вполне аналогичны калиевым, за исключением лишь значительно большей растворимости в воде. В особенности это относится к холодной воде (10—20°), в которой калиевые цинковые крона растворяются незначительно. Так, при размешивании навески калиевого крона с 10-кратным количеством воды (18—20°) в раствор переходит лишь 1,2—1,4% цинкового крона. Натриевые крона в этих условиях растворяются в количестве 9—10%, т. е. их растворимость в 7—8 раз больше.

Технологический процесс

В качестве сырья для производства цинкового крона применяют цинковые белила, хромпик калиевый, хромовый ангидрид, серную и соляную кислоты.

Процесс получения цинкового крона состоит из следующих операций:

1) диспергирование цинковых белил в воде;

2) обработка водной взвеси цинковых белил кислотой и раствором хромпика или одним лишь хромовым ангидридом;

3) промывка и фильтрация осадка;

4) сушка, размол и упаковка пигмента.

При изготовлении крона из цинковых белил, обработанных серной кислотой, в цинковом кроне остается значительное количество основных сульфатов, причем тем больше, чем больше кислоты и меньше хромпика добавлено к окиси цинка. При получении же крона из белил, обработанных соляной кислотой, в кроне остается лишь незначительное количество основных солей. В табл. 49 показано содержание основных солей в кроне [25]; из нее видно, что при работе по рецептуре, в которую на 100 вес. ч. окиси цинка входит 48 вес. ч. серной кислоты, в кроне остается до 7% групп SO_3,

ТАБЛИЦА 49

Рецептура крона, вес. ч.				Содержание кислотных групп в кроне	
ZnO	H_2SO_4	HCl	$K_2Cr_2O_7$	SO_3	Cl
100	48	—	100	7,2	—
100	32	—	100	5,1	—
100	24	—	100	2,9	—
100	32	—	180	3,6	—
100	24	—	180	2,0	—
100	—	36	100	—	0,28
100	—	36	180	—	0,3

а иногда и больше. С уменьшением количества кислоты содержание групп SO_3 в кроне падает. Увеличение количества хромпика также способствует уменьшению SO_3 в кроне. В случае соляной кислоты содержание групп Cl в кроне значительно меньше.

Различное влияние серной и соляной кислот на количество оставшихся в кроне основных солей объясняется тем, что основной сульфат цинка значительно хуже гидролизуется и труднее реагирует с хромпиком, чем основной хлорид. Хлорид вступает в реакцию с хромпиком или разлагается водой на гидрат окиси цинка и $ZnCl_2$, сульфат же в этих условиях частично остается в кроне.

Влияние сульфатных групп, остающихся в кроне, на его свойства и, в первую очередь, на антикоррозионную его способность выяснено недостаточно, но все же можно считать установленным, что небольшое количество SO_3 не влияет заметно на антикоррозионные свойства пигмента.

Количество хромпика в рецептуре может изменяться примерно от 40 до 180 вес. ч. на 100 вес. ч. цинковых белил, количество кислоты от 8 до 22 вес. ч. в случае соляной (100%-ной) или от 10 до 32 вес. ч. в случае серной кислоты. Серную кислоту берут в несколько бо́льших количествах, чем соляную, так как при применении серной кислоты часть ее, как видно из вышесказанного, остается в кроне в виде основных солей.

Для малярных сортов цинкового крона (двойных хроматов цинка и калия) хромпика берут не менее 100 вес. ч., кислоты — 16 вес. ч. соляной или 24 — серной на 100 вес. ч. окиси цинка.

Для грунтовочного цинкового крона (высокоосновных хроматов цинка) берут 38—45 вес. ч. хромпика и 8—11 вес. ч. соляной или 10—15 вес. ч. серной кислоты на 100 вес. ч. цинковых белил.

Грунтовочные сорта цинкового крона можно также получать путем обработки цинковых белил одним лишь раствором хромового ангидрида без добавления кислоты.

Для примера приводим несколько рецептур получения малярных сортов цинкового крона (двойных хроматов цинка и калия) различного состава (в вес. ч.):

I.	Цинковые белила	100
	Соляная кислота	21,6—23,4
	Хромпик калиевый	175
	Выход готового пигмента	240
II.	Цинковые белила	100
	Соляная кислота	18,7—20,5
	Хромпик калиевый	150
	Выход готового пигмента	230
III.	Цинковые белила	100
	Соляная кислота	15,5—17,2
	Хромпик калиевый	125
	Выход готового пигмента	210

Ниже даются рецептуры грунтовочных сортов цинкового крона (высокоосновного хромата цинка) (в вес. ч.):

IV.	Цинковые белила	100
	Соляная кислота	11
	Хромпик калиевый	45
V.	Цинковые белила	100
	Хромовый ангидрид	32
VI.	Цинковые белила	100
	Соляная кислота	8,5
	Хромпик калиевый	38
VII.	Цинковые белила	100
	Хромовый ангидрид	25

Выход готового пигмента по последним рецептурам 135—145 вес. ч. на 100 вес. ч. цинковых белил. Общее количество воды во всех случаях 8—12-кратное по отношению к весу цинковых белил.

Соляная кислота может быть заменена серной.

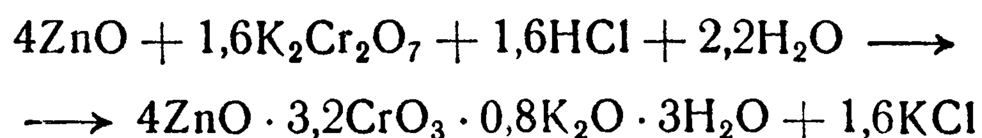
При работе по рецепту I образуется цинковый крон предельного состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$, обладающий наилучшими цветом и пигментными свойствами. По рецептам II и III получаются крона с меньшим количеством групп CrO_3 и K_2O, чем у предельного крона, с достаточно хорошими цветом и пигментными свойствами; они несколько дешевле, чем крона предельного состава.

Цинковый крон, приготовленный по рецептурам IV и V, соответствует составу $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$, крон, приготовленный по рецептурам VI и VII, — смеси $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ с 10—20% окиси или гидроокиси цинка, находящейся в свободном состоянии.

Реакции, происходящие при образовании этих кронов, могут быть представлены следующими уравнениями:

для двойных хроматов (рецептуры I и II)


$$4ZnO + 2K_2Cr_2O_7 + 2HCl + 2H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O + 2KCl$$


$$4ZnO + 1{,}6K_2Cr_2O_7 + 1{,}6HCl + 2{,}2H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4ZnO \cdot 3{,}2CrO_3 \cdot 0{,}8K_2O \cdot 3H_2O + 1{,}6KCl$$

для высокоосновного хромата (рецептуры IV—VII)


$$4ZnO + 0{,}5K_2Cr_2O_7 + HCl + 2{,}5H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O + KCl$$


$$4ZnO + CrO_3 + 3H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$$


$$5ZnO + 0{,}5K_2Cr_2O_7 + HCl + 3{,}5H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O + Zn(OH)_2 + KCl$$


$$5ZnO + CrO_3 + 4H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O + Zn(OH)_2$$

Увеличение при производстве цинковых кронов количества кислоты против расчетного недопустимо, так как при этом часть цинка остается в маточном растворе и теряется при промывке пигмента. В табл. 50 показана зависимость потерь цинка от избытка кислоты.

ТАБЛИЦА 50

Рецептура, вес. ч.				Остается в маточном растворе, вес. ч.	
ZnO	HCl	H_2SO_4	$K_2Cr_2O_7$	ZnO	$K_2Cr_2O_7$
100	18,0	—	100	3,2	0,2
100	24,0	—	100	8,4	0,3
100	36,0	—	100	21,0	0,2
100	—	32	100	0,3	1,4
100	—	48	100	11,0	0,4

Для изготовления цинковых кронов применяются аппараты с мешалками для растворения хромпика и обработки цинковых белил, реакторы, фильтрующая, сушильная и размольная аппаратура. Здесь, так же как и для оранжевых кронов, в зависимости от объема производства на отдельных стадиях технологического процесса, может применяться аппаратура и периодического и непрерывного действия. Для фильтрации цинкового крона могут быть использованы листовые вакуум-фильтры, барабанные вакуум-фильтры и др., а для сушки — вакуум-сушилка периодического действия типа Венулет, турбинная сушилка и др.

Сушка цинковых кронов и других пигментов может также производиться в сушилках, работающих в кипящем слое. При этом пастообразному материалу должны быть приданы свойства зернистого материала, без чего невозможно образование кипящего слоя. Это достигается предварительным смешением пасты с высушенным продуктом или использованием для загрузки специальных формующих дозаторов, подающих пастообразный материал в виде кусков небольшого размера. Эти куски подсушиваются током воздуха и попадают в кипящий слой, не сцепляясь. Последний способ является более эффективным.

Сушка пигментов в кипящем слое производится в аналогичных установках, как обезвоживание железного купороса (стр. 456).

Для получения кронов в одном из баков размешивают в течение 2—3 час. цинковые белила с 4—5-кратным количеством воды до полного разрушения комков белил и образования однородной суспензии. Для очень дисперсных кронов цинковые белила следует подвергать мокрому помолу в шаровой мельнице. Одновременно в другом баке приготовляют раствор хромпика в воде, содержащей $K_2Cr_2O_7$ 150—250 *л*.

Взмученные или растертые белила сливают в реактор и к ним медленно, при размешивании добавляют кислоту. При этом суспензия заметно осветляется и сильно набухает, что связано с образованием основной нерастворимой в воде соли $4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$ или $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$.

При недостаточном количестве воды набухание бывает настолько сильным, что масса загустевает и даже твердеет, при этом чем дисперснее (объемистее) цинковые белила, тем больше воды требуется для предотвращения загустевания.

При быстром добавлении кислоты или при плохом размешивании образуются сцементированные комки, которые при последующей обработке не разрушаются и остаются, ухудшая качество крона.

После добавления кислоты размешивание продолжают около 1 часа и затем так же медленно и при размешивании приливают раствор хромпика. Обработку белил кислотой и хромпиком производят при температуре около 40°.

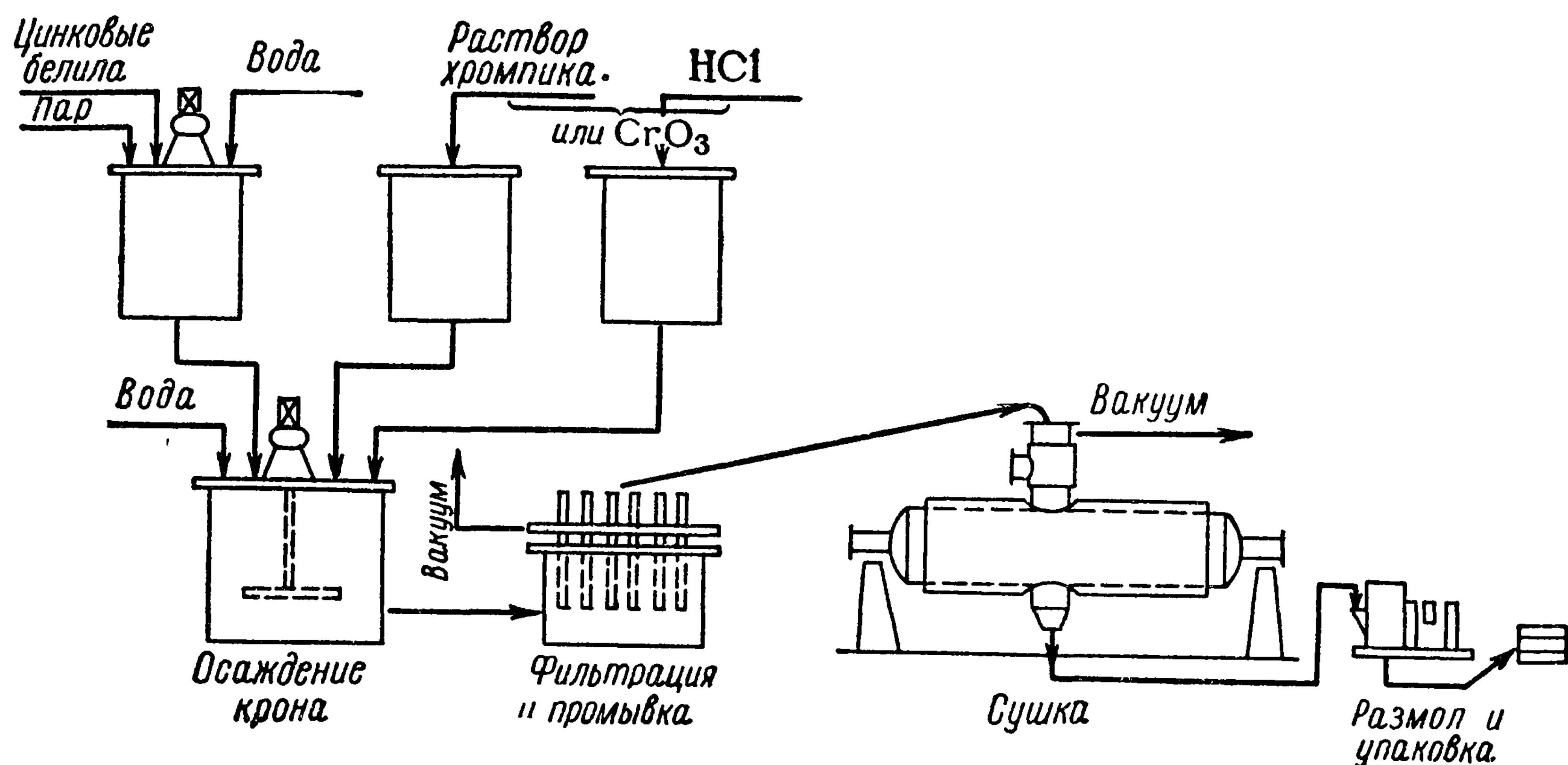


Рис. 119. Схема получения цинкового крона.

Цинковые белила обрабатывают иногда смесью хромпика с кислотой или сначала раствором хромпика и затем кислотой. Качество продукта в обоих случаях получается одинаковым. Вместо кислоты к цинковым белилам можно добавлять раствор сернокислого или хлористого цинка.

При работе с калиевым хромпиком реакция образования крона протекает быстро, а поэтому после приливания хромпика суспензию достаточно размешивать в течение 1—2 час., после чего ее следует промывать.

При получении калиевого крона количество воды не имеет существенного значения, однако большое разведение нежелательно из-за увеличения при этом потерь. Вообще необходимо иметь в виду, что цинковый крон растворим в воде, и поэтому как маточный раствор, так и промывные воды окрашены вследствие присутствия в них некоторого количества хромпика. Образующиеся при реакции водорастворимые соли (K_2SO_4) необходимо удалить промывкой, которая не вызывает затруднений, так как калиевый крон хорошо осаждается и плохо растворяется в воде.

При получении цинковых кронов обработкой окиси цинка раствором хромового ангидрида водорастворимые соли не образуются и промывка пигмента не требуется. Сушка цинковых кронов производится при 60—80°. Вследствие склонности цинковых кронов к образованию твердых крупинок необходимо размалывать пигмент, что осуществляется наилучшим образом на мельницах тонкого помола. Для этой цели хорошо зарекомендовали себя быстроходные мельницы ударного действия типа кэк-мюле, микро-бад и др.

На рис. 119 приведена схема технологического процесса получения цинкового крона.

Другие способы производства

1. Цинковые крона можно готовить не только из окиси, но и из гидрата окиси и карбоната цинка, которые получают из сульфата цинка путем его обработки содой, мелом, известью или едкими щелочами. Образовавшиеся осадки обрабатывают сначала необходимым количеством цинкового купороса, а затем хромпиком.

Процесс изготовления крона, при применении в качестве исходного сырья сульфата цинка, аналогичен процессу получения крона из окиси цинка.

В качестве примера ниже приведены рецептуры (в вес. ч.) изготовления крона из цинкового купороса:

Цинковый купорос (считая на безводный)	100	Цинковый купорос (считая на безводный)	100
Хромпик	50—60	Хромпик	50—60
Сода	40	Мел	40—45

При производстве кронов из цинкового купороса образуется значительно большее количество водорастворимых солей, чем при образовании кронов из белил. Поэтому такие крона требуют длительной промывки, что связано с удлинением процесса и потерями пигмента при разложении его водой.

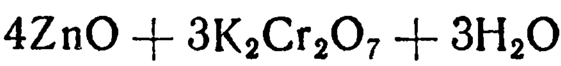
Поскольку основное количество водорастворимых солей образуется при взаимодействии сульфата цинка со щелочами, их обычно удаляют промывкой гидрата окиси или карбоната цинка до обработки хромпиком. В этом случае промывка пигмента после синтеза не встречает затруднений.

2. Цинковые крона можно получать обработкой окиси цинка непосредственно хромпиком без добавления кислоты. По литературным данным [38], по этому способу можно изготовить пигмент хорошего цвета, обрабатывая 100 вес. ч. окиси цинка 200 вес. ч. горячего раствора хромпика.

По данным Рискина и Гуляевой [39], по этому способу можно получать крона различного состава, за исключением кронов, содержащих незначительное количество щелочного металла или совсем его не содержащих. Так, например, по этому способу невозможно изготовить трехосновной хромат цинка.

Способ осаждения цинковых кронов без предварительной обработки исходной окиси цинка кислотой основан на способности бихроматов щелочных металлов гидролизоваться водой с образованием свободной хромовой кислоты.

Так, например, реакция образования крона состава $4ZnO \cdot 4CrO \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ протекает по уравнению:



$$4ZnO + 3K_2Cr_2O_7 + 3H_2O$$

или



$$4ZnO + 3K_2CrO_4 + 3H_2CrO_4 \longrightarrow 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O + 2K_2CrO_4$$

Если сравнить эту реакцию с реакцией получения того же крона из окиси цинка, предварительно обработанной кислотой, видно, что при осаждении крона без обработки окиси цинка кислотой расход бихромата увеличивается на 50%.

Преимущество крона, осажденного по бескислотному способу, заключается в том, что он принципиально не может содержать групп Cl и SO_4 и обладает несколько более высокой укрывистостью, чем крон, полученный по обычному методу.

Однако промышленного применения этот способ не нашел, так как при получении крона без предварительной обработки окиси цинка кислотой в растворе остается до 30% хрома в виде хромата.

По заводским данным, на изготовление 1 *т* цинкового крона расходуется:

	Для грунтовочного крона	Для малярного крона
Цинковые белила, *кг*	750	520
Хромпик калиевый, *кг*	375	512
Серная кислота, *кг*	117	210
Пар, *кг*	1900 (без сушки)	1400
Вода, *м*³	70	30
Электроэнергия, *квт-ч*	356	70

Ниже приведены технические условия на цинковые крона — малярные и грунтовочные. В малярных кронах учитываются два сорта: С и Х. Первый получается с применением серной кислоты, второй — соляной.

	Крон цинковый С	Крон цинковый Х	Крон цинковый грунтовочный
Содержание соединений цинка в пересчете на окись цинка, %	42—52	42—52	61—65
Содержание хромового ангидрида в %, не менее	32	34	19
Содержание серного ангидрида (не связанного с барием или кальцием) в %, не более	6	—	2
Содержание хлора в %, не более	—	0,3	—
Содержание соединений свинца в пересчете на окись свинца в %, не более	0,3	0,3	—
Содержание соединений свинца, растворимых в уксусной кислоте	—	—	Нет
Содержание растворимых в воде солей в %, не более	—	—	3,5
Содержание, в %:			
SO_3	0,7	—	0,9
Cl	—	0,1	—
CrO_3	2,5	2,5	1,7
Содержание влаги гигроскопической в %, не более	2	2	6
Укрывистость в пересчете на сухой пигмент в *г/м*², не более	120	120	—
Остаток на сите с 4900 *отв/см*² в %, не более	0,5	0,5	—
Реакция водной вытяжки	—	—	Нейтральная

Примечание. В настоящее время лимитируется остаток на сите в 16 000 *отв/см*² — не более 1%, а содержание серного ангидрида в кроне сорта С — не более 3%.

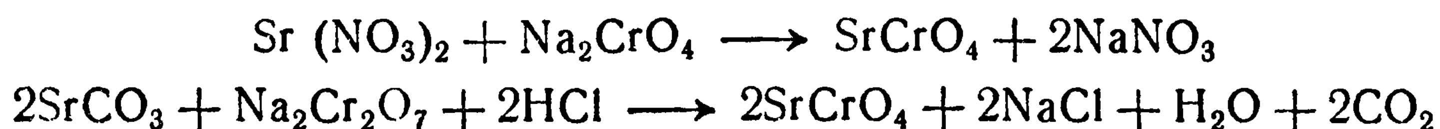
Глава XIII

СТРОНЦИЕВЫЕ И БАРИЕВЫЕ КРОНА

СТРОНЦИЕВЫЙ КРОН

По химическому составу стронциевый крон представляет собой хромовокислый стронций $SrCrO_4$. Он является пигментом красивого лимонно-желтого цвета. Оптические характеристики: $\lambda = 582—583$; $p = 65—70$; $r = 87—93$. По стойкости к действию света стронциевый крон превосходит другие хромовокислые пигменты (крона свинцовый и цинковый), но при длительном облучении солнечным светом он все же заметно темнеет. Уд. вес стронциевого крона 3,75, укрывистость находится в пределах 70—90 *г/м²*, маслоемкость 43—47; насыпной вес 600—650 *г/л*. Он обладает определенной растворимостью в воде — примерно 0,8 *г/л*, полностью растворяется в минеральных кислотах и разлагается щелочами. К действию высоких температур очень устойчив. Вследствие недостаточно высокой укрывистости и интенсивности, а также большого расхода хромовых солей на его изготовление (в 2,5—3 раза больше, чем на трехосновной цинковый и на лимонный свинцовый крон), стронциевый крон применяют в небольшом количестве. Основные области его применения — производство художественных красок, а также грунтовок на основе некоторых искусственных смол (например, виниловых).

Стронциевый крон получают путем взаимодействия нитрата или хлорида стронция с хроматом калия или натрия при температуре 80—90°. Его можно также получить, обрабатывая карбонат стронция хромовой кислотой или смесью бихромата с соляной или азотной кислотой. Происходящие при этом реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



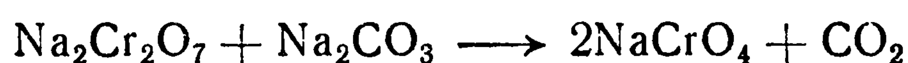
$$Sr(NO_3)_2 + Na_2CrO_4 \longrightarrow SrCrO_4 + 2NaNO_3$$

$$2SrCO_3 + Na_2Cr_2O_7 + 2HCl \longrightarrow 2SrCrO_4 + 2NaCl + H_2O + 2CO_2$$

Соотношение между реагентами устанавливают на основании расчета по этим реакциям, но обычно применяют некоторый избыток бихромата. В качестве примера можно привести следующий рецепт: нитрата стронция (безводного) 100 вес. ч., бихромата калия 110 вес. ч., соды кальцинированной 40 вес. ч. По этой рецептуре получается пигмента 120 вес. ч.

Процесс изготовления стронциевого крона состоит из осаждения пигмента, его промывки, сушки и прокаливания.

Осаждение стронциевого крона производят в аппаратуре, состоящей из реактора и баков для растворения исходного сырья. Объем баков зависит от размеров производства. Процесс производства стронциевого крона начинают с растворения в горячей воде нитрата стронция в количестве, необходимом для получения концентрации 150—200 *г/л*. Для получения хромата бихромат растворяют в небольшом количестве горячей воды и к раствору добавляют небольшими порциями сухую соду (при добавлении всей соды сразу раствор может выбросить из чана). Образование хромата происходит по реакции:



$$Na_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaCrO_4 + CO_2$$

Избытка соды следует избегать, так как в присутствии соды наряду с хроматом образуется и карбонат стронция $SrCO_3$. Поэтому степень нейтрализации хромпика следует проверять титрованием полученного раствора. Затем раствор хромата сливают в реактор, нагревают до кипения и медленно, при размешивании добавляют к нему горячий раствор нитрата стронция. Выпадает легкий хлопьевидный осадок хромата стронция. По окончании приливания нитрата стронция размешивание продолжают в течение 2—3 час. при той же температуре (90—100°).

Стронциевый крон можно получать путем осаждения при температуре 18—20°, но осадок при этом более плотный (объем его в 1,5 раза меньше), обладающий мелкозернистой структурой и низкой укрывистостью.

По окончании размешивания проверяют полноту осаждения, т. е. отсутствие в маточном растворе неосажденного стронция, после чего осадок промывают до удаления всех водорастворимых солей. Вследствие способности хорошо отстаиваться стронциевый крон можно промывать декантацией, а так как он хорошо фильтруется, то его можно также промывать репульпацией с применением барабанных вакуум-фильтров. При промывке некоторое количество пигмента теряется, так как он частично растворяется в воде.

После промывки и фильтрования полученный осадок, содержащий 30—35% воды, сушат при 100—150° и затем размалывают.

Ниже приведены технические условия на производство стронциевого крона.

Содержание $SrCrO_4$ в %, не менее	96
Содержание примесей (хлора) в %, не более	0,1
Содержание водорастворимых солей, считая на NO_3	0,1
Содержание влаги в %, не более	1,0
Реакция водной вытяжки	Нейтральная
Остаток на сите 10 000 *отв/см*^{2} в %, не более	0,5
Цвет	По эталону
Интенсивность в %, не менее	95

БАРИЙ-КАЛИЕВЫЙ ХРОМАТ

Состав, свойства и области применения

Барий-калиевый хромат представляет собой двойную соль хроматов бария и калия состава $BaK_2(CrO_4)_2$ или $BaCrO_4 \cdot K_2CrO_4$. Он окрашен в желтый или зеленовато-желтый цвет, кристаллизуется в правильной тетрагональной системе и состоит из довольно крупных частиц размером в 5—10 μ. Его уд. вес 3,65, коэффициент преломления 1,9, маслоемкость 11,6, насыпной вес (свободный) 300 *г/л*.

В минеральных кислотах барий-калиевый хромат растворяется легко. Под действием воды из него постепенно выщелачивается весь хромат калия K_2CrO_4, однако выщелачивание холодной водой идет весьма медленно; хромат же бария $BaCrO_4$ при этом остается в неизмененном виде. Реакция водной вытяжки пигмента щелочная, pH = 8, что соответствует pH K_2CrO_4.

Барий-калиевый хромат обладает очень высокими антикоррозионными свойствами и устойчивостью к действию атмосферных явлений, что объясняется пассивирующим действием на металл хроматных ионов, входящих в его состав, а также его щелочностью. Другие его малярно-технические свойства весьма низкие: цвет тусклый, укрывистость слабая, а интенсивность незначительная.

В связи с этим барий-калиевый хромат применяется исключительно в качестве пигмента для грунтовок и антикоррозионных покрытий, а также в качестве примеси к другим пигментам с целью повышения их атмосфероустойчивости. Краски, содержащие $BaK_2(CrO_4)_2$, выдерживают в покрытиях атмосферное воздействие в течение 7—8 лет без заметных изменений, причем из-за своей низкой интенсивности $BaK_2(CrO_4)_2$ почти не оказывает влияния на цвет пигмента, к которому его добавляют.

Барий-калиевый хромат совместим со всеми пигментами, включая и чувствительные к щелочам (например, железную лазурь), и со всеми связующими — на основе фенольных, винилбутиловых, алкидных смол, хлорированного каучука и др. Его частицы весьма мягки и легко растираются со связующим. Благодаря отсутствию основных групп он не реагирует с кислотами, входящими в состав связующих, и краски на его основе стабильны при хранении.

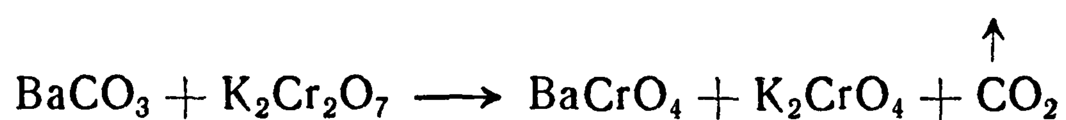
Барий-калиевый хромат применяется для окрасок как по железу, так и по легким металлам — алюминию, магнию и их сплавам.

Химические основы и технология процесса

Барий-калиевый хромат представляет собою индивидуальное соединение $BaK_2(CrO_4)_2$, и исходные хроматы $BaCrO_4$ и K_2CrO_4 в свободном состоянии в нем не обнаруживаются. Образование

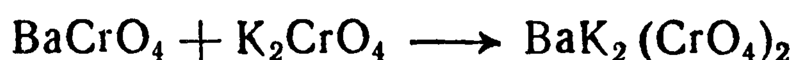
двойной соли между $BaCrO_4$ и K_2CrO_4 основано на однотипности их химического строения и кристаллизации в одинаковой кристаллической системе — ромбической.

Барий-калиевый хромат может быть получен путем взаимодействия концентрированных растворов солей бария, например $BaCl_2$, и хромата калия K_2CrO_4, взятого в значительном избытке. Однако процесс образования двойного соединения при этом протекает крайне медленно, в связи с чем применяют иной метод его получения, а именно — прокаливание механической смеси хроматов бария и калия $BaCrO_4$ и K_2CrO_4. На практике с целью упрощения и удешевления процесса вместо смеси хроматов бария и калия применяют смесь карбоната бария $BaCO_3$ и бихромата калия $K_2Cr_2O_7$, которые при прокаливании реагируют таким образом, что вначале образуется смесь хроматов по реакции



$$BaCO_3 + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow BaCrO_4 + K_2CrO_4 + CO_2\uparrow$$

а затем при более высокой температуре происходит образование двойной соли по реакции:



$$BaCrO_4 + K_2CrO_4 \longrightarrow BaK_2(CrO_4)_2$$

Реакция между карбонатом бария и бихроматом калия с образованием двойной соли протекает полностью даже при невысокой температуре, например при 350°, однако весьма медленно, в связи с чем ее обычно проводят при значительно более высокой температуре — порядка 650—700°. Сильное ускорение процесса при повышении температуры объясняется тем, что при температуре 396° происходит плавление бихромата, способствующее более энергичному взаимодействию реагентов; при температурах ниже 396° реакция протекает только в твердой фазе.

Хромат бария обладает очень низкой растворимостью в воде — 0,0003%, или 3 *мг/л*; произведение его растворимости при 18° равно $1,6 \cdot 10^{-10}$. Хромат калия, наоборот, растворяется в воде хорошо. Из двойного хромата вода извлекает весьма медленно лишь хромат калия [40, 41].

Технологический процесс получения бариево-калиевого хромата состоит из следующих операций:

1) размол хромпика;

2) изготовление шихты путем смешения хромпика с углекислым барием;

3) прокаливание шихты;

4) размол прокаленного пигмента.

Промывка прокаленного продукта не производится.

Для изготовления пигмента применяют чистые реагенты — хромпик и углекислый барий, так как в связи с отсутствием промывки в пигменте остаются все примеси, имеющиеся в сырье. Так,

рекомендуется применять хромпик с содержанием не более 0,06% хлоридов и 0,01% сульфатов.

Размол хромпика производится в шаровых или молотковых мельницах; степень размола соответствует почти полному прохождению порошка через сито с 16 000 *отв/см*^{2}. При более грубом размоле замедляется реакция и ухудшается качество пигмента. Более тонкий размол также нежелателен, так как при этом хромпик приобретает значительную гигроскопичность, что приводит при хранении его к образованию прочных, не распадающихся при дальнейшей обработке агрегатов. Помимо того, при очень тонком размоле шихта сильно размягчается при прокаливании и прилипает к стенкам печи.

Обычно хромпик хранят в неразмолотом виде и размалывают лишь в количестве, необходимом для изготовления шихты.

Углекислый барий применяется в виде тонкого порошка ($\sim$0,2% остатка на сите с 16 000 *отв/см*^{2}), в связи с чем он не подвергается предварительному размолу.

Смешивание хромпика с углекислым барием производится в специальных смесителях с большим числом оборотов. В смеситель с $d = 106$ *см* и $l = 305$ *см* помещается 1170 *кг* хромпика и 815 *кг* углекислого бария. Продолжительность размешивания 1 час; оно должно быть очень тщательным, так как лишь при этом удается получать пигменты хорошего качества. Однако дальнейшего размалывания при смешивании не должно происходить.

Соотношение между реагентами — стехиометрическое с небольшим избытком углекислого бария (2—4%), с целью уменьшения опасности прилипания шихты к стенкам печи.

В связи с токсичностью пыли хромпика и углекислого бария все операции загрузки и выгрузки производятся пневматически при полной герметизации аппаратуры или при создании в ней небольшого вакуума.

Из смесителя шихта поступает в бункер, а оттуда в прокалочную вращающуюся печь, обмурованную огнеупорным кирпичом.

При большом объеме производства применяют печь $d \approx 112$ *см*, $l = 15$ *м*, скорость вращения 1 об/мин, производительность 380 *кг/час*, время пребывания продукта в печи 1 час. Обогрев печи производится газовой горелкой с воздушным дутьем; температура на выходе пигмента (примерно на $^1/_4$ длины) 670—700°, в середине $\sim$570°, а в загрузочном конце 400°.

Среда при прокаливании должна быть слабоокислительной, что достигается подачей в горелку избытка воздуха; при восстановительной среде значительная часть хромпика переходит в окись хрома.

Питание печи производится шнеком, охлаждаемым водою во избежание спекания в нем шихты.

Шихта, пройдя примерно $^1/_5$ часть печи, нагревается до 396°, становится пластичной из-за плавления хромпика и начинает при-

липать к стенкам печи. Прилипание устраняется введением в состав шихты небольшого избытка углекислого бария (2—4%), который, по-видимому, покрывает расплавленные частицы и не дает им слипаться. При работе с хромпиком очень тонкого размола значительно увеличивается удельная поверхность, поэтому добавление $BaCO_3$ не устраняет прилипания. Однако во всех случаях необходимо принимать меры по удалению прилипшей массы. Для этих целей рекомендуется цепное устройство, расположенное в горячей зоне примерно на $^1/_3$—$^1/_4$ длины печи от топки.

В результате прокаливания весь хромпик вступает в реакцию, избыток же углекислого бария остается в неизмененном состоянии.

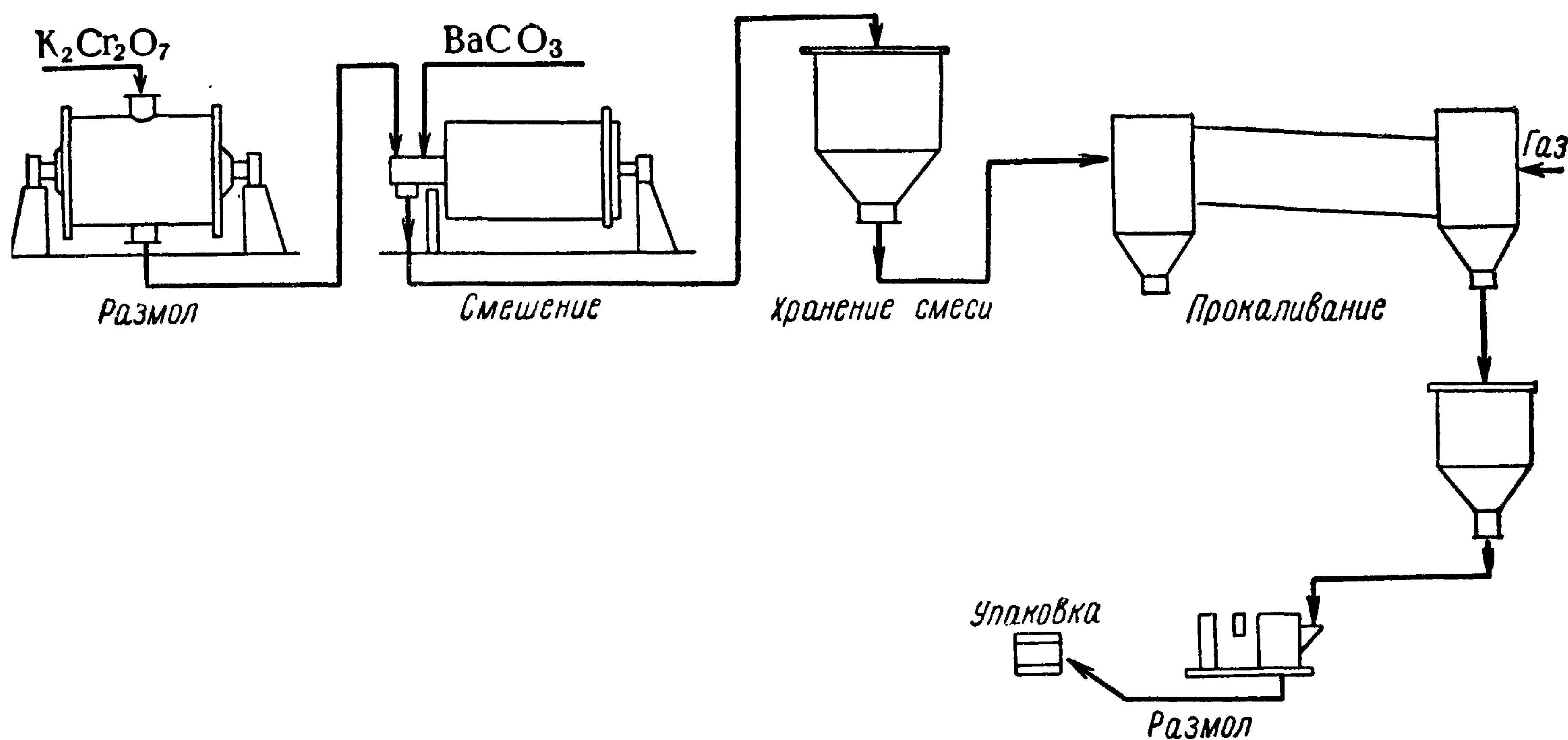


Рис. 120. Схема получения калиево-бариевого крона.

Прокаленный продукт в виде кусков размером в 0,3—1,2 *мм* с помощью шнека, охлаждаемого водою, и ковшевого элеватора разгружается в бункер. Из бункера пигмент подается в роликовую мельницу типа Раймонда, работающую в замкнутом цикле с сепаратором, где пигмент измельчается до частиц размером в 5—10 μ, или в мельницу типа колоплекс.

На рис. 120 приведена технологическая схема получения калиево-бариевого крона.

Глава XIV

КАДМИЕВЫЕ ПИГМЕНТЫ

ЖЕЛТЫЙ КАДМИЙ

Состав, свойства и области применения

Желтый кадмий был введен в малярную технику в 1829 г., но широкое распространение он получил только с середины прошлого столетия.

По химическому составу желтый кадмий представляет собою сернистый кадмий CdS. Его цвет — яркий, насыщенный — колеблется в зависимости от условий получения, а также от содержания примесей ($CdCO_3$, ZnS и др.) в широких пределах — от лимонно-желтого до оранжевого. Наибольшее влияние на цвет оказывает примесь сернистого цинка.

Количество отдельных сортов желтого кадмия может быть значительным, но обычно заводы выпускают 3—4 сорта: лимонный, светлый, средний или золотисто-желтый, темный или оранжево-желтый. Примерный состав отдельных сортов следующий: 1) темный и золотисто-желтый CdS (темный иногда с примесью небольшого количества CdSe); 2) светло-желтый CdS · 0,2ZnS; 3) лимонный CdS · 0,4ZnS.

Их цветовые характеристики:

	λ	p	r
1	581	92	56
2	578	87	66
3	575	84	66

Желтый кадмий обладает весьма высокой интенсивностью и укрывистостью, а также очень высокой стойкостью к действию света, высоких температур и атмосферных влияний. Однако сорта желтого кадмия, полученные осаждением и содержащие углекислые, щавелевокислые, основные и двойные соли кадмия и цинка, недостаточно стойки к действию высоких температур, а некоторые сорта и к действию света.

Сернистый кадмий не растворяется в щелочах и в разбавленных соляной и серной кислотах, но растворяется в концентрированных кислотах, в разбавленной азотной кислоте, а также в кипящей

разбавленной (1 : 5) серной кислоте, причем свежеосажденный CdS растворяется легче, чем прокаленный.

Сернистый кадмий является веществом диморфным; он кристаллизуется в кубической и гексагональной системах. Константы для кубической системы $a = 5{,}82$ Å, для гексагональной $a = 4{,}14$ Å, $c = 6{,}72$ Å. В качестве пигмента можно применять как кубическую, так и гексагональную системы CdS [42, 43], однако наибольшее значение имеет последняя.

Уд. вес желтого кадмия колеблется в пределах: 4,2—4,7, причем уд. вес светлых сортов ниже, чем темных. Маслоемкость желтого кадмия 32—35, укрывистость 65—75 *г/м²*; насыпной вес 1000—1400 *г/л*.

Желтый кадмий обладает высокой дисперсностью, легко поддается размолу и перетиру со связующими; размер его частиц при определении седиментационным методом следующий: $80\% < 1$ μ и $95\% < 5$ μ. При длительном растирании пигмента, особенно сухого, цвет его становится тускло-оранжевым.

Желтые кадмиевые пигменты выпускаются также в виде *кадмопонов*, представляющих собою эквимолекулярную смесь сернистого кадмия и бланфикса ($CdS + BaSO_4$), получаемую при совместном осаждении или при механическом смешивании.

Уд. вес кадмопонов 4,0—4,25, маслоемкость 16—18, укрывистость 90—120 *г/м²*, насыпной вес 1100—1200 *г/л*.

Вследствие дефицитности и высокой стоимости желтых кадмиевых пигментов (чистых и кадмопонов) их применяют преимущественно в производстве художественных красок, где они очень высоко ценятся, а также для ответственных малярных работ. Из-за своей щелочеустойчивости они представляют особый интерес при изготовлении эмульсионных красок. Желтый кадмий применяют также для окраски стекол.

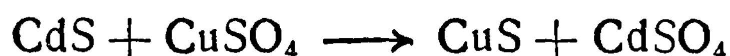
Металл кадмий и его растворимые соли очень ядовиты; хорошо приготовленные пигменты неядовиты, но тем не менее для окраски детских игрушек их применять нельзя.

Химические основы процесса

Сернистый кадмий встречается в природе в виде минерала гринокита гексагональной системы. Уд. вес гринокита 4,9—5,3, цвет медово-желтый или оранжевый. Искусственным путем сернистый кадмий получается взаимодействием солей кадмия с сульфидами или другими содержащими серу материалами — сероводородом, сернистым натрием, гипосульфитом, сероуглеродом,— а также прокаливанием окиси или легко диссоциирующих солей кадмия с серой.

Получение сернистого кадмия, пригодного для применения в качестве пигмента, является весьма сложной задачей в связи с большой чувствительностью его цвета и пигментных свойств к условиям

образования. Сернистый кадмий обычно осаждается из растворов в состоянии большой поверхностной активности и реакционной способности. Он легко пептизируется рядом веществ, в частности сероводородом, образуя устойчивые прозрачные коллоидные растворы, вступает в соединение с исходной солью и с гидратом окиси кадмия, образуя двойные и основные соли типа $CdS \cdot CdSO_4$ и $CdS \cdot Cd(OH)_2$, а также адсорбирует значительное количество воды. В результате этого при осаждении сернистого кадмия образуется соединение состава не CdS, как это можно было бы ожидать, а $CdS \cdot nH_2O$ с примесью двойных и основных солей кадмия. Осажденный сернистый кадмий в ряде случаев способен к реакции обменного разложения с солями тяжелых металлов, в частности с солями меди по схеме:



$$CdS + CuSO_4 \longrightarrow CuS + CdSO_4$$

Эти реакции имеют место и в масляных накрасках, вследствие чего многие сорта желтого кадмия несовместимы с некоторыми пигментами — охрой, сиеной, свинцовыми белилами и др.

Поверхностная активность и реакционная способность сернистого кадмия зависят, в основном, от величины частиц и могут изменяться в очень широких пределах, в зависимости от применяемого сульфида и условий осаждения: кислотности среды, температуры, наличия в растворе солей, а иногда и порядка сливания растворов. Так, например, изменяя условия осаждения соли кадмия сероводородом, можно менять величину частиц от коллоидных до крупнокристаллических, видимых невооруженным глазом.*

Условия осаждения оказывают также очень большое влияние на цвет сернистого кадмия, который может колебаться от лимонного до оранжево-красного, а в определенной степени и на пигментные свойства — укрывистость, интенсивность и др.

ТАБЛИЦА 51

Состав	Содержание, вес. ч.			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
CdS	37,0	13,3	26,0	34
CdC_2O_4	60,0	—	—	55
$CdCO_3$	3,0	68,2	60,0	—
$CdCl_2$	—	18,5	14,0	—
H_2O	—	—	—	11

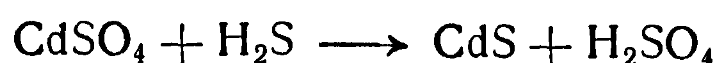
Особую трудность представляет получение пигментов светлых оттенков. Лимонный и светлый кадмий, которые получали прежде путем осаждения, состояли фактически не из одного сернистого кадмия, а из его смеси с большим количеством других солей кадмия (табл. 51).

Химизм различных методов получения сернистого кадмия сводится к следующему.

* Крупные кристаллы получаются при нагревании в запаянной трубке при 200° в течение длительного времени (например, двух дней) кадмиевой пластинки с насыщенным на холоду раствором сероводорода или при нагревании в тех же условиях осажденного CdS с избытком $(NH_4)_2S$ и NH_4OH.

Получение сернистого кадмия путем осаждения

Осаждение сернистого кадмия сероводородом. Этот процесс происходит в кислоте, освобождающейся в результате взаимодействия сероводорода с солью кадмия:



$$CdSO_4 + H_2S \longrightarrow CdS + H_2SO_4$$

Растворимость сернистого кадмия в кислоте незначительна, и поэтому его осаждение происходит полностью даже при концентрации серной кислоты 200 *г/л* и температуре раствора 75—80°. При осаждении сернистого кадмия в этих условиях раствор должен быть насыщен сероводородом.

Цвет сернистого кадмия зависит от кислотности раствора и его температуры: чем выше кислотность и температура, тем темнее цвет и сильнее красный оттенок выпадающего осадка. Осадки светлых тонов получаются лишь в слабокислой среде, которая обычно создается осаждением из раствора только части кадмия. Возможно, что сама соль кадмия оказывает при этом некоторое влияние на цвет выпадающего осадка.

Таким образом, цвет сернистого кадмия, получаемого осаждением сероводородом, находится в прямой зависимости от условий осаждения. Лимонный кадмий можно получить быстрым пропусканием сероводорода через раствор, содержащий 80—100 *г/л* сернокислого кадмия, до тех пор, пока в осадок не выпадет половина кадмия, находящегося в растворе. При этом осадок не должен длительное время соприкасаться с маточным раствором.

Для получения светло-желтого кадмия сероводород пропускают через раствор, содержащий 80—100 *г/л* сернокислого кадмия и слегка подкисленный (0,2—0,3% H_2SO_4 от веса $CdSO_4$). Пропускание сероводорода прекращают, когда в осадок выпадает 85—90% кадмия. Для получения оранжевого кадмия раствор, содержащий 20 *г/л* сернокислого кадмия, нагревают до кипения и подкисляют. Через такой раствор пропускают длительное время при размешивании сероводород. Следует иметь в виду, что при пропускании сероводорода через сильно подкисленный раствор сернокислого кадмия образуются прочные двойные соли типа $CdS \cdot CdSO_4$, которые остаются в пигменте и сильно ухудшают его стойкость к действию света. Количество таких двойных солей в сернистом кадмии может быть очень велико и редко бывает ниже 3—4%. Некоторые исследователи считают, что лимонный кадмий лучше осаждать из очень разбавленных растворов сернокислого кадмия (5 *г/л*).

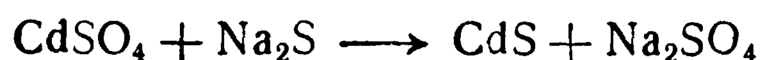
Сернистый кадмий светлых тонов нестоек к действию повышенных температур, вследствие чего температура его осаждения, промывки и сушки не должна превышать 40—50°.

Лимонный и светлый сорта сернистого кадмия разных оттенков, полученные осаждением сероводородом, обладают высокой

активностью и низкими пигментными свойствами, вследствие чего они не представляют ценности в качестве пигментов. Удовлетворительными свойствами обладают лишь желто-оранжевый и оранжево-желтый сернистый кадмий, осажденные в сильнокислой среде и при нагревании.

Желтый кадмий получают путем осаждения сероводородом в герметизированной аппаратуре из-за ядовитости и скверного запаха сероводорода. Кроме того, есть опасность разложения сероводорода под действием света с выделением серы, которая остается в пигменте и ухудшает его светостойкость. По этим причинам в настоящее время данный способ имеет ограниченное значение, его применяют лишь при производстве люминофоров.

Осаждение сернистого кадмия сернистым натрием. При взаимодействии соли кадмия с сернистым натрием образуется оранжевый осадок, цвет которого при стоянии переходит в золотисто-желтый, а при сушке становится оранжевым [44, 53]:



$$CdSO_4 + Na_2S \longrightarrow CdS + Na_2SO_4$$

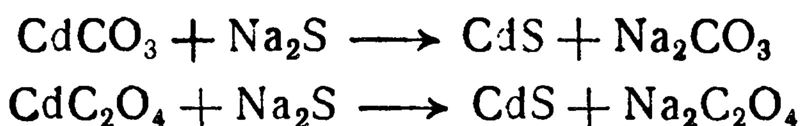
Вследствие основного характера сернистого натрия выпадающий оранжевый осадок является не чистым CdS, а сульфидгидратом состава $CdS \cdot Cd(OH)_2$ или его смесью с сернистым кадмием. Сульфидгидрат кадмия прозрачен и нестоек к действию света, в связи с чем путем взаимодействия соли кадмия с сернистым натрием не удается получить пигмент хорошего цвета, с высокими пигментными свойствами и устойчивостью.

Этот недостаток метода осаждения сернистым натрием удается устранить, применяя в качестве исходного сырья нерастворимые в воде соли кадмия, а именно — углекислый и щавелевокислый кадмий. При этом не происходит образования сульфидгидрата $CdS \cdot nCd(OH)_2$, а получается сернистый кадмий, сохраняющий слабо развитую поверхность и малую активность, свойственную исходным солям — углекислому и щавелевокислому кадмию. По литературным данным [45], для получения лимонных, светлых и средних сортов желтого кадмия применяют щавелевокислый кадмий, а для желтых и оранжевых сортов — углекислый кадмий. Приводим количественные соотношения (в вес. ч.) между реагентами:

	Светлый кадмий	Темный кадмий
Углекислый кадмий $CdCO_3$	—	100
Щавелевокислый кадмий CdC_2O_4	100	—
Сернистый натрий Na_2S	36	32
Хлористый аммоний NH_4Cl	50	—

Для получения лимонного кадмия в раствор сернистого натрия вводят лед и затем медленно, при энергичном размешивании — водную пасту щавелевокислого кадмия. Более темные сорта — № 1, 2, 3 — получают при повышении температуры во время осаждения пигмента до 15, 25 и 45°. Темно-желтый продукт из углекислого

кадмия получают при 75—80°, а оранжевый — при температуре кипения. Реакции, происходящие при взаимодействии углекислого и щавелевокислого кадмия с сернистым натрием, могут быть представлены уравнениями:



$$CdCO_3 + Na_2S \longrightarrow CdS + Na_2CO_3$$
$$CdC_2O_4 + Na_2S \longrightarrow CdS + Na_2C_2O_4$$

Иногда количество сернистого натрия берут с таким расчетом, чтобы в сернистый кадмий перевести не весь углекислый кадмий, а только часть его. Так, темно-желтый и оранжевый сернистый кадмий могут быть получены при следующих количественных соотношениях реагентов (в вес. ч.):

	Темно-желтый кадмий	Оранжевый кадмий
Углекислый кадмий $CdCO_3$	100	100
Сернистый натрий Na_2S	11	23

При этом на 1 моль $CdCO_3$ приходится 0,33 моля Na_2S для темно-желтого и 0,5 моля для оранжевого кадмия, т. е. осаждение происходит по реакции (для оранжевого кадмия):



$$2CdCO_3 + Na_2S \longrightarrow CdS + CdCO_3 + Na_2CO_3$$

Осаждение сернистого кадмия гипосульфитом. Получение желтого кадмия взаимодействием водорастворимой соли кадмия с гипосульфитом основано на способности последнего осаждать при нагревании (70—80°) ряд металлов, в частности кадмий и цинк, из их растворов в виде сернистых соединений [46, 47]. Взаимодействие начинается, по-видимому, с образования серноватистокислой соли металла, которая затем гидролизуется с образованием сульфида и серной кислоты. Происходящая при этом реакция может быть представлена уравнением:



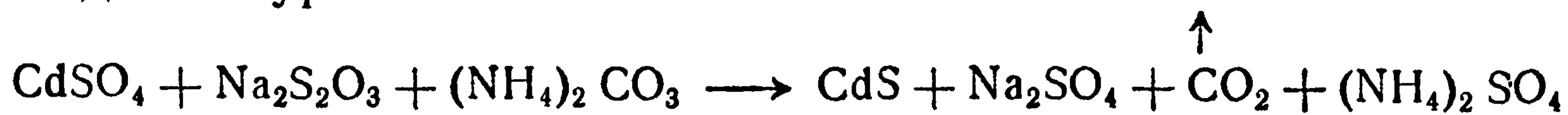
$$CdSO_4 + Na_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow CdS + H_2SO_4 + Na_2SO_4$$

Одновременно выделяющаяся серная кислота разлагает гипосульфит:



$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 + S$$

Вследствие разложения части гипосульфита значительная часть кадмия (до 40%) остается в маточном растворе и не осаждается. Во избежание этого к раствору гипосульфита необходимо добавлять нейтрализующие вещества, например Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$. Реакция образования сернистого кадмия в присутствии $(NH_4)_2CO_3$ проходит по уравнению:



$$CdSO_4 + Na_2S_2O_3 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow CdS + Na_2SO_4 + \overset{\uparrow}{CO_2} + (NH_4)_2SO_4$$

Но даже в присутствии соды полностью предупредить разложение гипосульфита не удается, вследствие чего получаемый по

этому методу сернистый кадмий всегда содержит некоторое количество свободной серы. Одновременно происходит образование нерастворимых двойных солей типа $CdS \cdot nCdSO_4$, которые также остаются в готовом продукте. Эти вредные примеси можно удалить из пигмента, прокаливая его при высокой температуре: сера выгорает, двойные соли разлагаются, а водорастворимые соли можно удалить промывкой.

В качестве примера в табл. 52 приведен состав (в вес. ч.) полученного по этому методу сернистого кадмия до и после прокаливания.

ТАБЛИЦА 52

Состав	До прокаливания	После прокаливания
Кадмий	68,8	76,2
Сульфидная сера . .	21,4	20,4
Свободная сера . . .	1,2	0,05
SO_3	5,6	—
Вода	5,0	—

Сернистый кадмий, образовавшийся при осаждении гипосульфитом, обладает желтым цветом с очень живым и ярким оттенком. При прокаливании пигмента до 500° его цвет не изменяется, а при 550—600° становится несколько светлее. Рецептура для изготовления сернистого кадмия по этому способу может быть составлена на основании расчетов по приведенным выше уравнениям реакций. Однако на практике оказалось, что для получения хорошего цвета необходим избыток гипосульфита (до 50%), а нейтрализующие добавки можно вводить в количестве меньше расчетного (до 50%).

Получение сернистого кадмия по этому способу состоит из операций: осаждение пигмента при нагревании, его промывка и сушка.

Получение сернистого кадмия путем прокаливания

Прокаливание осажденного сернистого кадмия. Прокаливание сернистого кадмия приводит к значительному улучшению его свойств. При этом процессе удаляется адсорбированная вода, разрушаются основные соли, выгорает свободная сера, а главное, резко уменьшаются реакционная способность и поверхностная активность. И, действительно, сернистый кадмий после прокаливания теряет свою способность вступать в реакцию обменного разложения с солями тяжелых металлов, в частности меди. При прокаливании также улучшается и светостойкость пигмента.

Оптимальной температурой прокаливания сернистого кадмия является 550—600°. При более высокой температуре, а именно при 650—700° начинается окисление сернистого кадмия кислородом

воздуха в окись и отчасти в сернокислый кадмий. Температура воспламенения сернистого кадмия 730—740°.

Сернистый кадмий, получаемый при прокаливании, обладает золотисто-желтым цветом. Изменение соотношения между реагентами и условия прокаливания не влияют заметным образом на цвет CdS, поэтому сернистый кадмий иных оттенков — лимонного, светло-желтого и оранжевого — по данному методу получать не удается.

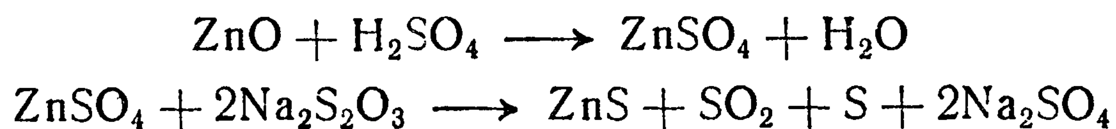
Оказалось, однако, что прокаливание в присутствии сернистого цинка способствует значительному посветлению CdS и при этом удается получать пигменты более светлых оттенков, вплоть до лимонного. Обычно применяют ZnS в количестве 0,2 моля при получении светлого и 0,5 моля — лимонного кадмия на моль CdS. Более светлая окраска в присутствии сернистого цинка объясняется не только его разбеливающим действием, но и специфическим влиянием в процессе реакции на свойства сернистого кадмия.

По литературным данным, яркость и интенсивность кадмиевых пигментов улучшаются при прокаливании с гидратом окиси алюминия.

Сернистый кадмий для прокаливания получают взаимодействием водорастворимой соли кадмия ($CdSO_4$, $CdCl_2$) с сернистым натрием, сернистым барием или гипосульфитом.

При работе по гипосульфитному методу операции осаждения и прокаливания сернистого кадмия могут быть совмещены таким образом, что гипосульфит расплавляют в его кристаллизационной воде при нагреве до 60—80°, добавляют в расплав размолотый сернокислый кадмий или его смесь с ZnO и размешивают при той же температуре для получения однородной массы и частичного упаривания раствора.

Загустевшую массу затем прокаливают, промывают и сушат. Для получения светлых оттенков в состав реакционной массы вводят не водорастворимые соли цинка, а окись цинка или углекислый цинк, которые нейтрализуют выделяющуюся при реакции серную кислоту и переходят в сернокислый цинк. Последний затем реагирует с гипосульфитом аналогично сернокислому кадмию:



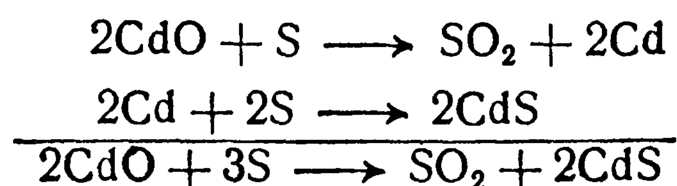
$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$
$$ZnSO_4 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow ZnS + SO_2 + S + 2Na_2SO_4$$

Обычно для получения светло-желтого кадмия добавляют 20—24% ZnO по отношению к соли кадмия (считая на CdO), а для получения лимонного кадмия добавляют 34—40% ZnO [48, 53].

При работе с расплавом процесс получения пигмента значительно упрощается благодаря исключению ряда промежуточных операций, а вследствие применения избытка гипосульфита прокаливание происходит в восстановительной среде.

Прокаливание окиси или легко диссоциирующих солей кадмия с серой. При прокаливании окиси кадмия с серой образуется сернистый кадмий. Окись кадмия вначале восстанавливается до

металла, который затем реагирует с серой с образованием сернистого кадмия:



$$2CdO + S \longrightarrow SO_2 + 2Cd$$
$$2Cd + 2S \longrightarrow 2CdS$$
$$\overline{2CdO + 3S \longrightarrow SO_2 + 2CdS}$$

Вместо окиси кадмия целесообразнее брать углекислый или щавелевокислый кадмий, диссоциирующие при прокаливании на окись кадмия и углекислый газ:



$$CdCO_3 \xrightarrow{\text{прокаливание}} CdO + CO_2; \quad CdC_2O_4 \xrightarrow{\text{прокаливание}} CdO + CO_2 + CO$$

При этом окись кадмия получается в более активном, реакционноспособном состоянии, а выделяющийся углекислый газ предупреждает преждевременное выгорание серы за счет кислорода воздуха.

На рис. 121 приведена термограмма смеси углекислого кадмия с серой (65% $CdCO_3$ + 35% S). Температурные эффекты имеют место при 300, 425, 480 и 600°; они вызваны разложением углекислого кадмия, образованием сернистого кадмия и его окислением под действием кислорода воздуха [49].

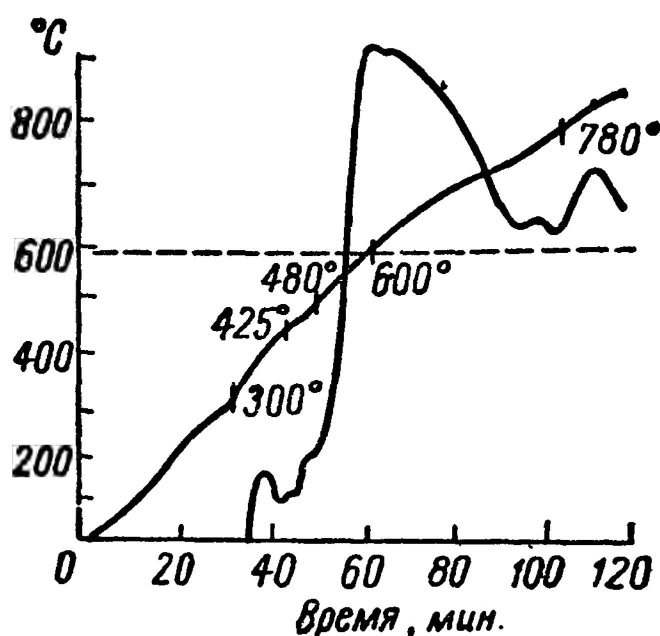


Рис. 121. Термограмма смеси углекислого кадмия с серой.

Серу обычно вводят в шихту в значительно большем количестве, чем это следует из расчета, так как часть ее сгорает в кислороде воздуха. Прокаливание производят при 500—600°. Цвет получаемого пигмента золотисто-желтый. Для получения светлых оттенков к смеси добавляют окись цинка, которая также реагирует с серой с образованием сернистого цинка по реакции:

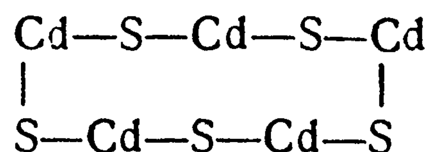


$$2ZnO + 3S \longrightarrow 2ZnS + SO_2$$

Сернистый кадмий наиболее светлого оттенка образуется при введении в шихту окиси цинка в количестве ~15% к количеству окиси кадмия. Получается светло-желтый кадмий примерного состава $CdS \cdot 0{,}25\ ZnS$. Добиться еще более светлого оттенка за счет увеличения количества окиси цинка не удается. Темно-желтые и оранжевые оттенки при работе по этому методу достигаются путем добавления к смеси углекислого кадмия и серы небольших количеств селена.

Причина многоцветности сернистого кадмия, т. е. способности к различной окраске при постоянном химическом составе не выяснена в достаточной степени до настоящего времени. Различную окраску сернистого кадмия раньше объясняли неодинаковой степенью полимеризации молекул, причем сернистый кадмий лимон-

ного цвета рассматривали как мономер CdS, а оранжевый — как полимер:



Однако в дальнейшем не удалось обнаружить такую связь между цветом и степенью полимеризации сернистого кадмия. Поскольку сернистый кадмий полиморфен, можно было бы объяснить многоцветность различной окраски той или иной модификации, но на практике это также не подтверждается. По-видимому, основным фактором, обусловливающим цвет сернистого кадмия, является физическое состояние частиц: их величина, характер поверхности, агрегация и т. д. Сернистый кадмий темно-желтого и оранжевого цвета состоит из более крупных частиц, чем светлый и лимонный. Однако одной лишь величиной частиц нельзя объяснить все известные различия цвета и оттенков, так как большие кристаллы гринокита окрашены в желтый, а не в темно- или оранжево-желтый цвет [42].

Технологический процесс

Существуют многочисленные методы получения желтых кадмиевых пигментов с применением различных солей кадмия ($CdSO_4$, $CdCl_2$, $CdCO_3$, CdC_2O_4 и др.), соединений, содержащих серу (S, H_2S, Na_2S, BaS, $Na_2S_2O_3$, CS_2 и др.), и добавок. При этом могут видоизменяться и условия осаждения и прокаливания. Наибольшее значение имеют методы осаждения сернокислого или хлористого кадмия сернистым натрием, сернистым барием или гипосульфитом с последующим прокаливанием полученного осадка, а также метод прокаливания смеси углекислого кадмия с серой. При этом учитываются особенности каждого метода, а именно: легкость получения светлых сортов при работе с гипосульфитом, золотисто-желтых (средне-желтых) и оранжевых сортов при применении сернистого натрия, золотисто-желтого при прокаливании смеси углекислого кадмия с серой и кадмопонов при осаждении сернистым барием.

Осаждение желтого кадмия производят в деревянных, фарфоровых или эмалированных баках, прокаливание — в муфельных или вращающихся печах.

Сырье, применяемое для производства кадмиевых пигментов (как желтых, так и красных), должно быть химически чистым, так как даже небольшие примеси тяжелых металлов: никеля, свинца, меди, железа и других — значительно ухудшают цвет пигментов.

Взаимодействие солей кадмия с гипосульфитом

Взаимодействием солей кадмия с гипосульфитом можно получить всю гамму светлых оттенков сернистого кадмия от лимонного до средне-желтого цвета.

Процесс изготовления желтого кадмия по этому методу состоит из следующих операций:

1) приготовление и прокаливание шихты;
2) промывка полученного пигмента;
3) сушка;
4) размол;
5) просеивание.

Для получения шихты смешивают сернокислый кадмий (или его смесь с цинковыми белилами) с гипосульфитом. В табл. 53 в качестве примера приведена рецептура (в вес. ч.) получения лимонного, светло-желтого и средне-желтого кадмия.

ТАБЛИЦА 53

Состав	Кадмий		
	лимонный	светло-желтый	средне-желтый
Гипосульфит . .	150	150	150
Сернокислый кадмий	100	100	100
Окись цинка . . .	18	12	—

Для приготовления шихты 150 вес. ч. кристаллического гипосульфита помещают в эмалированный стальной котел, снабженный паровой рубашкой или электрообогревом, и нагревают до 60—70° при размешивании до полного растворения гипосульфита в своей кристаллизационной воде. Затем медленно и при постоянном размешивании в котел добавляют 100 вес. ч. размолотого сернокислого кадмия или его смесь с 12—20 вес. ч. цинковых белил. Размол сернокислого кадмия и смешивание его с цинковыми белилами производят на бегунах или в шаровых мельницах. Вместо стального эмалированного котла можно применять алюминиевый.

После добавления к расплавленному гипосульфиту всей смеси сернокислого кадмия с цинковыми белилами размешивание при 60—80° продолжают в течение 1—2 час.; при этом происходит тесное перемешивание ингредиентов и частичное выпаривание воды.

Шихта, содержащая избыток воды, после прокаливания плохо отстает от противней. Однако слишком длительного нагревания следует избегать, так как при этом масса может очень сильно загустеть и выгрузка ее из котла становится затруднительной.

При приготовлении шихты вследствие частичного разложения гипосульфита выделяется сернистый газ. Поэтому над котлом должна быть оборудована побудительная вытяжная вентиляция. Шихту выгружают из котла на алюминиевые или эмалированные противни, где она через короткое время затвердевает; после этого ее прокаливают. Железные противни для этой цели непригодны, так как железо реагирует с серой и загрязняет пигмент.

Описанный метод получения шихты может быть видоизменен следующим образом: к раствору, содержащему 200—300 *гл* сернокислого кадмия и нагретому до 70—80°, добавляют цинковые белила и затем медленно, при размешивании — кристаллический гипосульфит. После образования желтого осадка сернистого кадмия шихту упаривают, сушат и прокаливают. Этот метод также дает хорошие результаты, но менее целесообразен, так как его применение связано с дополнительными операциями: выпаркой и сушкой.

При прокаливании шихту помещают на противни слоем 5—6 *см*, температура прокаливания 500—550°, продолжительность 3—4 часа. Противни должны быть снабжены крышками для создания над шихтой восстановительной среды.

Во время прокаливания в шихте выгорает сера, разрушаются двойные соли типа $CdS \cdot CdSO_4$, а также разлагается избыток гипосульфита. Эти процессы сопровождаются выделением значительного количества сернистого газа, поэтому печь должна быть оборудована побудительной вытяжкой. Прокаленная шихта содержит значительное количество водорастворимых солей, образующихся при взаимодействии сернокислого кадмия с гипосульфитом. Кроме того, некоторое количество сернокислого кадмия получается в результате разложения основных и двойных солей. Эти водорастворимые соли удаляют многократной промывкой прокаленной шихты горячей водой. Первые промывные воды, содержащие основную массу сернокислого кадмия, собирают отдельно для его регенерации.

Вследствие хорошей оседаемости и фильтруемости желтого кадмия его промывку можно производить либо декантацией, либо на нутч-фильтрах, фильтрпрессах или центрифугах. Отжатый пигмент сушат при температуре 100—150°, затем его размалывают и просеивают.

Пигменты, приготовленные по этому методу, не содержат вредных примесей и обладают очень ярким и чистым цветом и высокой стойкостью к действию света и атмосферных влияний.

Прокаливание смеси углекислого кадмия с серой

Процесс изготовления желтого кадмия по этому методу состоит из следующих операций:

1) приготовление и прокаливание шихты;
2) промывка;
3) сушка, размол и просеивание пигмента.

Шихту приготовляют смешиванием углекислого кадмия с серой и цинковыми белилами в шаровой мельнице. Примерные соотношения между реагентами (в вес. ч.) для получения светлого, среднего и темно-желтого кадмия приведены в табл. 54.

Расчетное количество серы составляет 27—38 вес. ч., т. е. в приведенной рецептуре взят избыток серы.

Прокаливание шихты производят при 500—600°. При прокаливании происходит диссоциация углекислого кадмия и взаимодействие образовавшейся при этом окиси кадмия, а также окиси цинка с серой. При слишком высокой температуре или при длительном прокаливании не менее 5—6% образующегося сернистого кадмия окисляется в сернокислый. Разложение углекислого кадмия происходит примерно при 350° с поглощением тепла, а взаимодействие окиси кадмия с серой при той же температуре — со значительным выделением тепла.

ТАБЛИЦА 54

Состав	Кадмий		
	светлый	средний	золотисто-желтый
Углекислый кадмий	100	100	100
Окись цинка	15	5	—
Сера	45	39	35

Для получения темно-желтого пигмента добавляют небольшое количество селена, примерно 3—4% по отношению к углекислому кадмию.

Иногда в состав шихты вводят гидрат окиси алюминия или бланфикс. В этом случае обычно применяют смесь углекислого кадмия с $Al(OH)_3$ или $BaSO_4$, получаемую путем совместного осаждения. Например, для получения смеси $CdCO_3$ и $Al(OH)_3$ растворяют в воде 258 вес. ч. сернокислого кадмия $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ и 50—80 вес. ч. алюмо-калиевых квасцов и к смеси добавляют на холоду раствор соды. Для получения смеси $CdCO_3$ и $BaSO_4$ к раствору 258 вес. ч. сернокислого кадмия добавляют раствор хлористого бария (100—150 вес. ч.), а затем соды.

Прокаливание шихты производят в муфельных или вращающихся печах. В первом случае шихту загружают в тигли, плотно утрамбовывают, покрывают сверху крышками или изолирующим слоем из бланфикса, мела или других аналогичных веществ и ставят в печь для прокаливания в течение 2—3 час. Изолирование шихты при прокаливании от соприкосновения с воздухом предупреждает выгорание серы и окисление сернистого кадмия кислородом воздуха.

Обычно применяют неглазурованные пористые шамотные тигли, иногда — тигли из нержавеющей стали. После прокаливания тигли вынимают из печи, дают им остыть, затем снимают крышки или изолирующую массу и выгружают пигмент.

Иногда прокаливание производят в небольших вращающихся электропечах. Шихту в этом случае предварительно таблетируют, чтобы она не прилипала к стенкам печи и не образовывала наростов, а также чтобы избежать быстрого выгорания серы и окисления сернистого кадмия. Размер таблеток небольшой — при-

мерно 3—10 *мм*. Брикетирование осуществляют под давлением 50—100 *кг/см*^{2}.

Прокаленную шихту промывают для удаления из нее сернокислых солей кадмия и цинка, образующихся в результате окисления сернистого кадмия и цинка во время прокаливания шихты. Количество этих солей, как уже было указано, составляет обычно 5—7%. Промывку лучше производить горячей водой на нутч-фильтрах или декантацией. В прокаленной шихте иногда остается небольшое количество серы или многосернистых соединений, придающих пигменту мутный тон. Для удаления этих соединений прокаленную шихту перед промывкой водой иногда обрабатывают кипящим слабым раствором бисульфита натрия. Промытый водой пигмент фильтруют и сушат при температуре 100—150°.

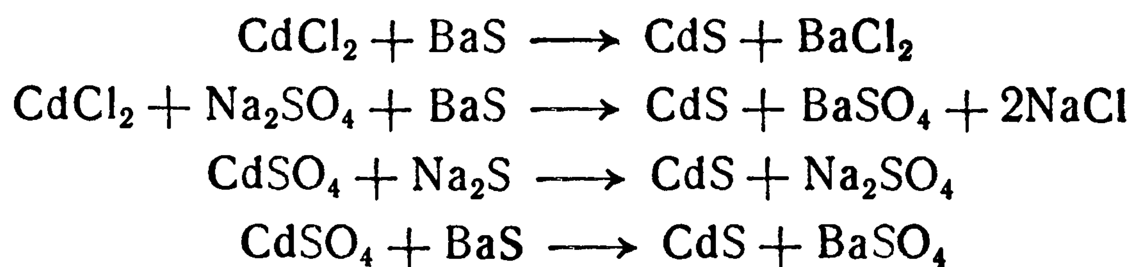
Пигменты, получаемые по этому методу, отличаются большой устойчивостью к действию света и атмосферных влияний.

При приготовлении шихты, загрузке и выгрузке ее из тиглей следует соблюдать технику безопасности (работать под тягой, в респираторах и т. п.), так как соли кадмия ядовиты.

Осаждение сернистым натрием или барием

Технологический процесс получения кадмиевых пигментов по этому методу состоит из операций: осаждение солей кадмия сернистым натрием или сернистым барием, фильтрация и сушка осадка, его прокаливание, промывка и сушка. При этом получаются как чистокадмиевые пигменты, так и кадмопоны. Из солей кадмия обычно применяются хлористая и сернокислая. При работе с хлористым кадмием можно вести осаждение сернистым барием для получения как чистокадмиевых пигментов, так и кадмопонов; в последнем случае к раствору $CdCl_2$ добавляют вначале сернокислый натрий и лишь затем сернистый барий. Получение чистокадмиевых пигментов из сернокислого кадмия возможно лишь при осаждении сернистым натрием.

Реакции, происходящие при осаждении, могут быть представлены следующими уравнениями:



$$CdCl_2 + BaS \longrightarrow CdS + BaCl_2$$

$$CdCl_2 + Na_2SO_4 + BaS \longrightarrow CdS + BaSO_4 + 2NaCl$$

$$CdSO_4 + Na_2S \longrightarrow CdS + Na_2SO_4$$

$$CdSO_4 + BaS \longrightarrow CdS + BaSO_4$$

При работе по этому методу можно получать пигменты всех оттенков от лимонного до оранжево-желтого. Для получения светлых оттенков к соли кадмия перед осаждением добавляют определенное количество соли цинка (примерно 14—20%, считая на ZnO по отношению к CdO), которая также осаждается сернистым натрием или барием в виде сернистого цинка. Оранжево-желтый

кадмий получается осаждением в кислой среде, причем осадок не прокаливается.

В табл. 55 приведен примерный состав кадмиевых пигментов, получаемых путем осаждения сернистым натрием или барием.

ТАБЛИЦА 55

Пигмент	Состав, %		
	CdS	ZnS	$BaSO_4$
Кадмий желтый лимонный	84,3	15,7	—
Кадмий желтый светлый	87,5	12,5	—
Кадмий золотисто-желтый	100,0	—	—
Кадмий оранжево-желтый	100,0	—	—
Кадмопон желтый лимонный	27,3	5,1	67,6
Кадмопон желтый светлый	29,2	4,2	66,6
Кадмопон золотисто-желтый	34,8	—	65,2
Кадмопон оранжево-желтый	35,8	—	64,2

Рецептура для получения пигментов различных оттенков рассчитывается по приведенным выше уравнениям на основании состава, т. е. содержания сернистого цинка и сернокислого бария.

Осаждение обычно производится в футерованном баке, а прокаливание — в небольшой вращающейся печи.

Концентрация растворов при осаждении 100—150 *г/л* для соли кадмия, 170—180 *г/л* для сернистого бария, температура 80—90°.

Вращающаяся печь обогревается газом. Ее примерные размеры: $l = 5$ *м*, $d_{внутр} = 0,4$ *м*; температура в печи: у входа 650°, у выхода 200°; время пребывания продукта в печи — примерно 30—45 мин.

После прокаливания сернистый кадмий гасится в баке с водою и размалывается в мельнице мокрого помола, заполненной наполовину галькой или фарфоровыми шарами; примерная концентрация пигмента при размоле 600 *г/л*.

Пульпа затем поступает на промывку, которая производится вначале декантацией, а затем на фильтре, обычно листовом. Промытый продукт высушивается и дезагрегируется.

Некоторое значение имеет также метод получения желтого кадмия путем взаимодействия углекислого кадмия с сернистым натрием. Процесс получения пигмента при этом состоит из следующих операций:

1) осаждение углекислого кадмия содой;
2) обработка осадка раствором сернистого натрия;
3) промывка, фильтрация и сушка.

Примерная рецептура (в вес. ч.) для работы по этому методу приведена в табл. 56.

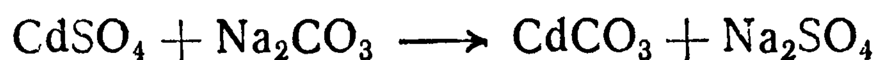
Количество сернистого натрия, необходимое для превращения всего углекислого кадмия в сернистый, составляет 31 вес. ч., т. е. по приведенной рецептуре получается не чистый CdS, а его смесь со значительным количеством непрореагировавшего углекислого кадмия.

ТАБЛИЦА 56

Состав	Кадмий	
	темно-желтый	оранжевый
Сернокислый кадмий $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	100	100
Сода кальцинированная Na_2CO_3 . .	48	48
Сернистый натрий Na_2S	10	16

Установка для получения пигмента по этому методу состоит из трех небольших баков для растворения сернокислого кадмия, соды и сернистого натрия и одного большого реактора для осаждения углекислого кадмия и обработки его сернистым натрием. Баки футерованные, снабжены мешалками и змеевиками для нагревания растворов. Концентрация всех растворов 100—200 *г/л*. Температура обработки углекислого кадмия сернистым натрием 60—70°.

Для получения пигмента в реактор сливают раствор сернокислого кадмия и затем к нему медленно, при размешивании прибавляют раствор соды. В результате реакции

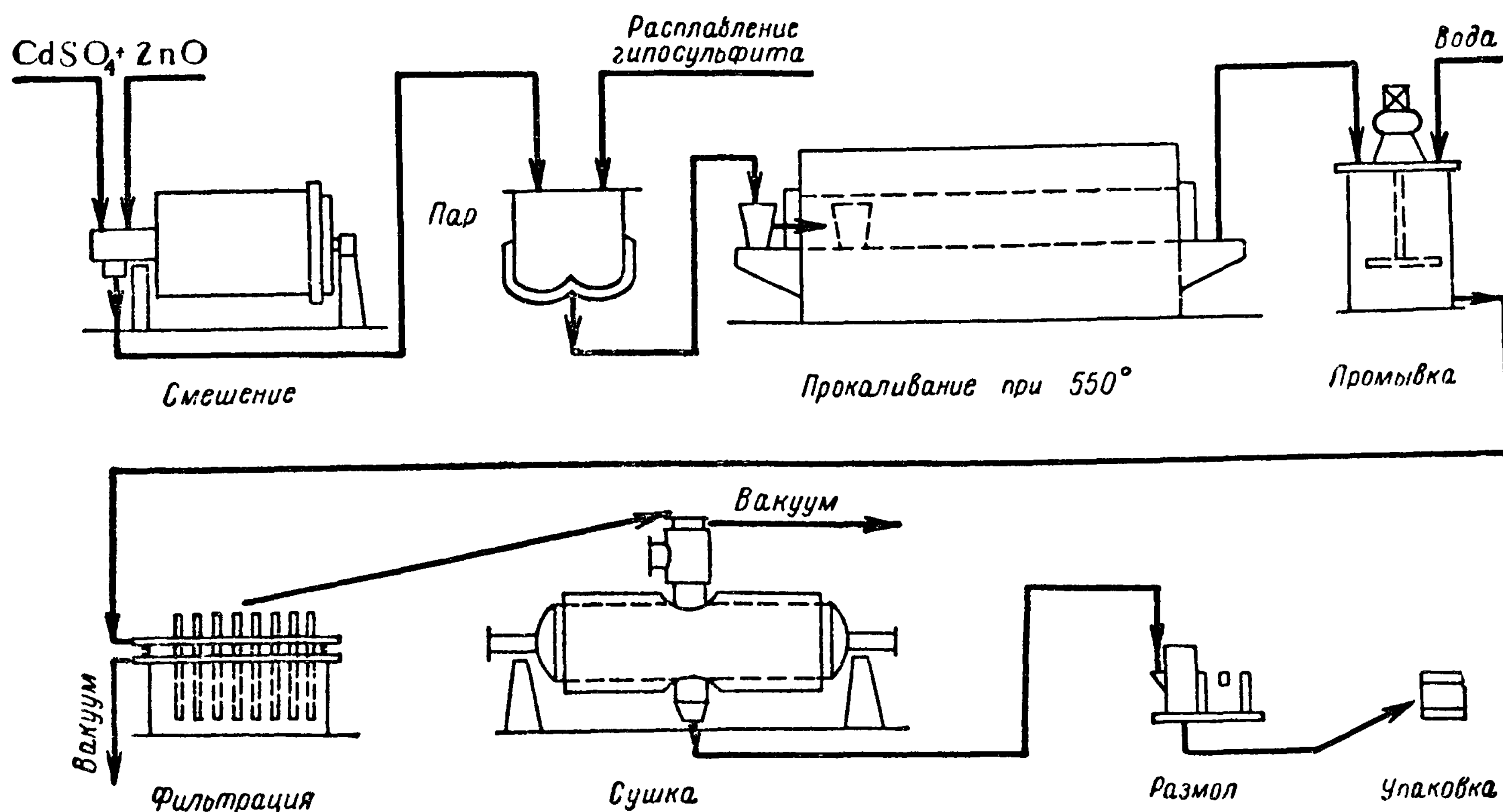


$$CdSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CdCO_3 + Na_2SO_4$$

в осадок выпадает углекислый кадмий. Затем к углекислому кадмию добавляют раствор сернистого натрия. Осадок размешивают в течение 1 часа и затем отбирают пробу для определения цвета. Если пигмент получился слишком светлым, в реактор добавляют дополнительное количество сернистого натрия до получения требуемого цвета. Пигмент быстро оседает; поэтому его промывают декантацией горячей водой до нейтральной реакции и удаления водорастворимых солей; затем его фильтруют и сушат.

Сернистый кадмий, получаемый по этому способу, устойчив к действию света, хотя при длительном облучении накраска заметно светлеет.

На рис. 122 приведена технологическая схема получения желтых кадмиевых пигментов.



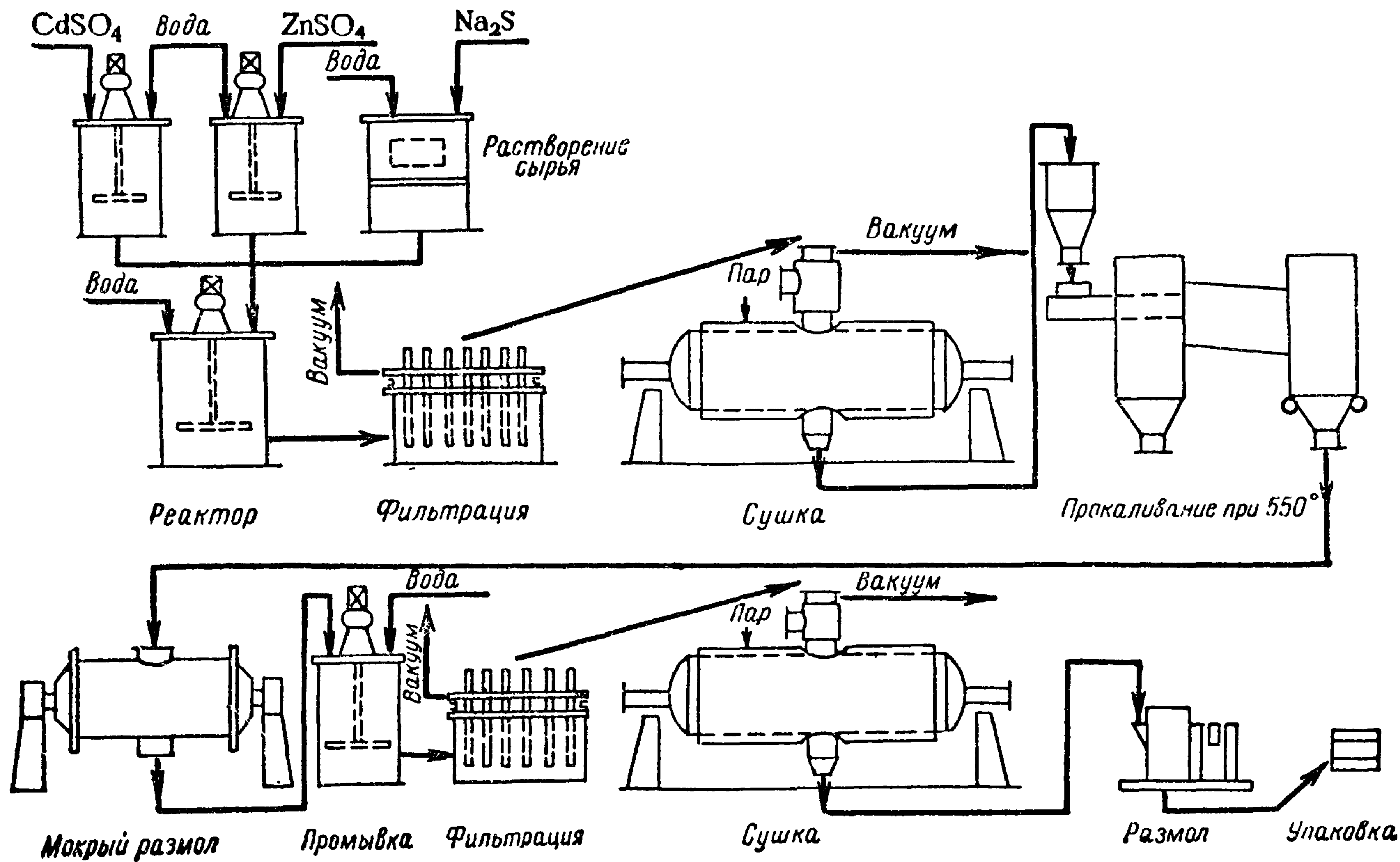


Рис. 122. Схема получения желтых кадмиевых пигментов.

КРАСНЫЙ КАДМИЙ

Состав, свойства и области применения

Красный кадмий представляет собой твердый раствор сернистого и селенистого кадмия; его состав может быть изображен общей формулой $CdS \cdot nCdSe$.

Цвет и оттенок красного кадмия зависят от содержания в нем селенистого кадмия и могут изменяться от оранжевого до пурпурного: чем выше содержание селенистого кадмия, тем сильнее красный оттенок пигмента. Количество сортов кадмия может быть очень большим, но на практике ограничиваются выпуском 4—5 сортов: оранжевого, оранжево-красного, светло-красного, темно-красного и пурпурного.

Примерный состав и цветовые характеристики этих пигментов приведены в табл. 57.

ТАБЛИЦА 57

Пигмент	Примерное содержание Se, моли на 1 моль Cd	Цветовая характеристика		
		λ	p	r
Оранжевый	0,20	597	81	35
Оранжево-красный	0,25	604	71	28
Светло-красный	0,35	630	40	29
Темно-красный	0,40	Пурпурный	32	14
Пурпурный	0,50	»	35	9

Уд. вес оранжевого кадмия 4,5, темно-красного — 5,3; укрывистость всех сортов высокая 28—30 *г/м²*; интенсивность велика, маслоемкость 28—32. Насыпной вес 850—1100 *г/л*. Размер частиц красного кадмия больше, чем желтого, а именно (определение седиментационным методом): 75% < 3 μ и 90% < 5 μ, частиц < 1 μ мало.

В уксусной и в разбавленных минеральных (серной, соляной) кислотах красный кадмий не растворяется, в более концентрированных минеральных кислотах растворяется с выделением вредных газов — селенистого водорода H_2Se и сероводорода H_2S.

Красный кадмий кристаллизуется в гексагональной системе; константы кристаллической решетки: $a = 4{,}10$ Å; $c = 6{,}88$ Å*.

Красный кадмий — самый прочный красный пигмент; он обладает очень большой стойкостью к действию высокой температуры,

* Необходимо отметить, что селенистый кадмий CdSe диморфен. Константы кристаллической решетки гексагональной системы: $a = 4{,}30$ Å, $c = 7{,}009$ Å, ромбической системы: $a = 6{,}04$ Å.

света и атмосферных явлений, причем атмосфероустойчивость не изменяется у смеси его с другими пигментами.

Красные кадмиевые пигменты выпускают также в виде так называемых *красных кадмопонов*, представляющих собой эквимолекулярную смесь сернисто-селенистого кадмия с бланфиксом $CdS \cdot nCdSe + BaSO_4$, получаемую при совместном осаждении или смешении. Уд. вес красных кадмопонов 4,2—4,3, маслоемкость 18—23, укрывистость 30—50 *г/м*², насыпной вес 1250—1500 *г/л*.

Вследствие дороговизны и дефицитности кадмия и селена красные кадмиевые пигменты (чистые и кадмопоны) применяют преимущественно для производства художественных красок и для ответственных малярных работ. Красный кадмий применяют также для получения рубиновых стекол, окрашенных в красный цвет.

Химические основы процесса

Селенистый кадмий $CdSe$ может быть получен взаимодействием водорастворимой соли кадмия с селенистым водородом H_2Se или прокаливанием смеси окиси кадмия с селеном. Он окрашен в темно-коричневый цвет и кристаллизуется преимущественно в гексагональной системе.

Сернистый кадмий окрашен в желтый цвет и кристаллизуется в кубической или гексагональной системе, причем при высокой температуре устойчива лишь последняя.

При прокаливании смеси сернистого и селенистого кадмия образуются твердые растворы CdS и $CdSe$, обладающие очень ярким и насыщенным красным цветом. Оттенок красного цвета зависит от содержания селенистого кадмия.

Наиболее светлый оранжевый оттенок (оранжевый кадмий) получается при примерном содержании 0,15—0,20 моля Se на 1 моль Cd, а наиболее темный пурпурно-красный при 0,5—0,6 моля Se на 1 моль Cd. При содержании Se меньше 0,1 моля на 1 моль Cd твердый раствор окрашен в желтый цвет, при содержании Se больше 0,6 моля на 1 моль Cd пигмент приобретает неприятный фиолетовый оттенок. Таким образом, практический интерес представляют соединения, содержащие 0,1—0,6 моля CdSe на 1 моль CdS. Влияние селенистого кадмия на цвет твердого раствора очень велико: даже небольшое увеличение или уменьшение его содержания вызывает сильное изменение оттенка пигмента. Возможность неограниченной смешиваемости сернистого и селенистого кадмия обусловлена почти одинаковыми параметрами их кристаллических решеток гексагональной системы. Рентгенограммы их очень сходны между собой и различаются только тем, что линии сернистого кадмия несколько более размытые.

Красный кадмий дает рентгенограммы (рис. 123), линии которых лежат между линиями сернистого и селенистого кадмия, что указывает на образование твердого раствора [50].

Красный кадмий, т. е. твердый раствор CdS и CdSe, получают нагреванием смеси сернистого и селенистого кадмия при высокой температуре, при которой происходит полная перекристаллизация сернистого кадмия из кубической в гексагональную форму и ослабление в кристаллической решетке связей между отдельными ионами, вследствие чего и возникает возможность образования твердого раствора. Температурные условия прокаливания оказывают очень большое влияние на полноту образования твердого раствора и, следовательно, на цвет пигмента.

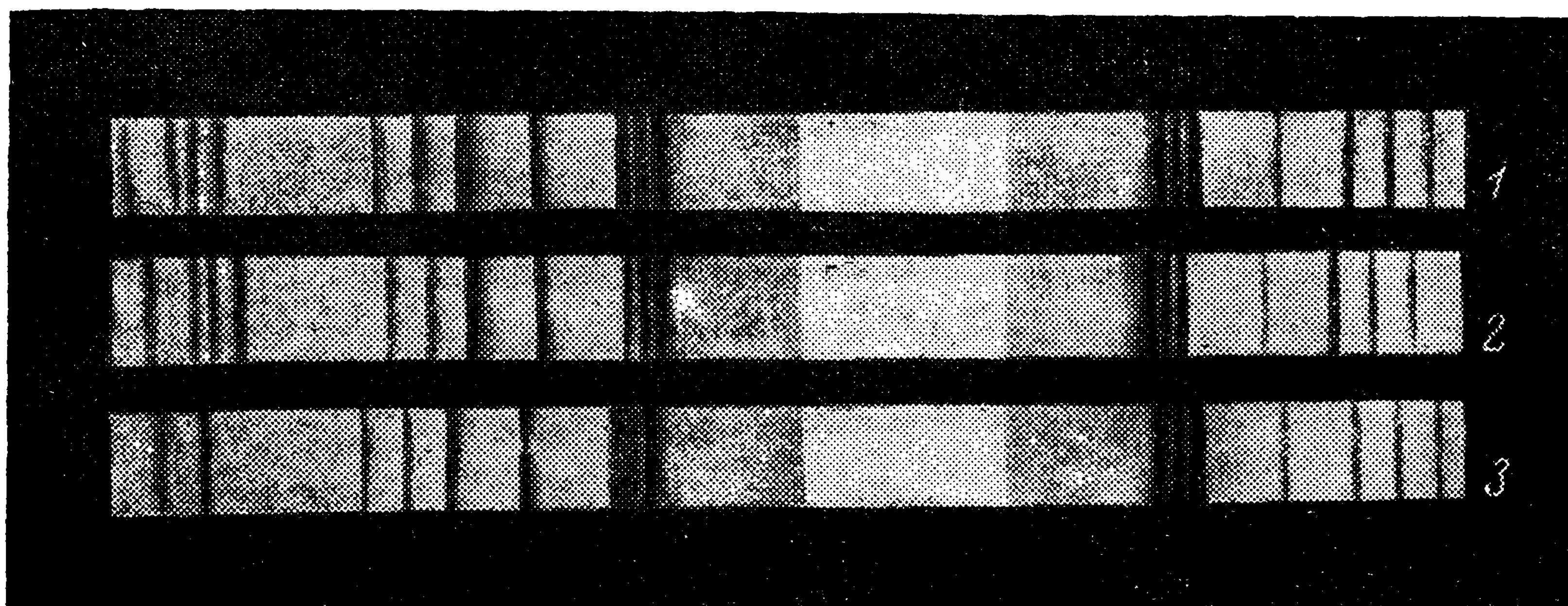


Рис. 123. Рентгенограмма сернистого, селенистого и сернисто-селенистого кадмия:

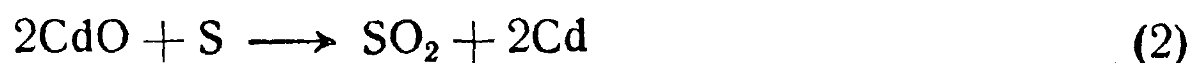
1 — CdS; *2* — CdSe; *3* — CdS·*n*CdSe.

На практике красный кадмий получают прокаливанием смеси серы и селена с какой-либо легко диссоциирующей солью кадмия (например, с углекислым или щавелевокислым кадмием), смеси сернистого кадмия с селеном, а также смеси сернистого и селенистого кадмия, образуемой при взаимодействии сернокислого кадмия с раствором сернисто-селенистого натрия [51, 52, 53].

Основные процессы, происходящие при прокаливании углекислого кадмия со смесью серы и селена, могут быть представлены следующими уравнениями:



$$CdCO_3 \longrightarrow CdO + CO_2 \quad (1)$$



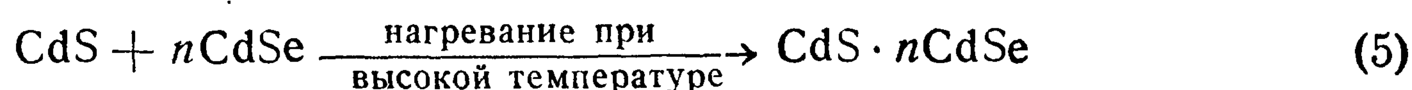
$$2CdO + S \longrightarrow SO_2 + 2Cd \quad (2)$$



$$Cd + S \longrightarrow CdS \quad (3)$$



$$Cd + Se \longrightarrow CdSe \quad (4)$$



$$CdS + nCdSe \xrightarrow[\text{высокой температуре}]{\text{нагревание при}} CdS \cdot nCdSe \quad (5)$$

Механизм процесса образования красного кадмия следующий: при 300—350° происходит диссоциация углекислого или щавелевокислого кадмия на углекислый газ и окись кадмия. Последняя образуется в очень активном, реакционноспособном состоянии и

сразу же вступает во взаимодействие с серой и селеном, получается красная масса с сильным коричневым оттенком. Эта масса содержит определенное количество сернистого и селенистого кадмия в виде их смеси $CdS + CdSe$. При дальнейшем повышении температуры до 400—500° красно-коричневый цвет переходит в ярко-красный живого оттенка, что, по-видимому, связано с переходом смеси $CdS + CdSe$ в состояние твердого раствора $CdS \cdot nCdSe$. Такой механизм процесса подтверждается приведенными ниже данными, где указаны потери во время прокаливания шихты при температурах от 200 до 600°.

Температура прокаливания, °С	Потери при прокаливании, %
200	0,6
250	2,5
300	43,6
350	43,1
400	43,4
450	43,0
500	42,7
550	43,4
600	43,0

Как видим, все потери, обусловленные приведенными выше реакциями (1) и (2), а также частичное сгорание серы и селена с выделением SO_2 и SeO_2, происходят в интервале 300—350°. При этом протекают реакции, не связанные с выделением летучих газов (3) и (4), образуются сернистый и селенистый кадмий, цвет массы из желтого переходит в кирпично-красный. При дальнейшем нагревании шихты до 600° ее вес остается постоянным; цвет же при достижении 400° начинает изменяться и приобретает яркий и живой оттенок. Наибольшая яркость цвета наблюдается при температуре примерно 500°. На рис. 124 и 125 приведены термограммы смеси углекислого кадмия с серой и селеном.

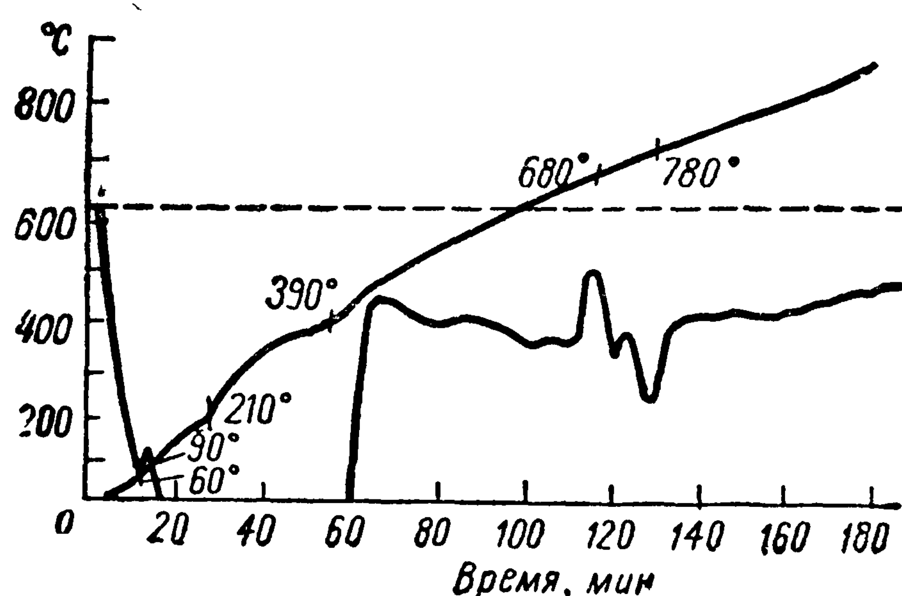


Рис. 124. Термограмма смеси углекислого кадмия с селеном.

Процесс получения красного кадмия прокаливанием смеси серы, селена и углекислого кадмия весьма сложен; получить при этом пигмент чистого яркого цвета, однородный по оттенку и без темных включений удается с большим трудом. Обычно в результате прокаливания образуется неравномерно окрашенная масса, с большим количеством темных или черных включений. При прокалива-

нии шихты в тиглях поверхностные слои прокаленной массы окрашиваются в красный цвет, но содержат значительное количество фиолетовых включений; внутренние же слои окрашены в кирпично-красный цвет, в середине находится ядро темно-коричневого или даже черного цвета. Неравномерность окраски прокаленной шихты тем больше, чем толще ее слой в тигле. Особенно неравномерна окраска при прокаливании шихты в открытом тигле. При этом почти никогда не удается получить пигмент удовлетворительного цвета, не содержащий включений другого цвета.

Указанные выше явления могут быть объяснены следующими процессами, протекающими в шихте красного кадмия во время ее прокаливания. При температуре около 220° сера и селен плавятся, становятся жидкими и смачивают углекислый кадмий, превращая его из порошкообразной массы в твердый, плотный, малопористый брикет. При 300° начинаются диссоциация углекислого кадмия и взаимодействие образующейся окиси кадмия с серой и селеном. Выделяющиеся при этом газы CO_2 и SO_2 «выжимают» через оставшиеся поры часть серы и селена. Вследствие этого с серой и селеном обедняются внутренние и обогащаются наружные слои массы. Затем из поверхностных слоев сера легко отгоняется, в результате чего происходит их обогащение селеном. Происхождение фиолетовых включений в поверхностных слоях и объясняется наличием в них избытка селена. Внутренние же слои могут быть светло-красными или матово-красными из-за недостатка селена, желтыми при полном отсутствии в них селена и темно-коричневыми и черными при недостатке селена и серы; в последнем случае цвет обусловлен окисью кадмия.

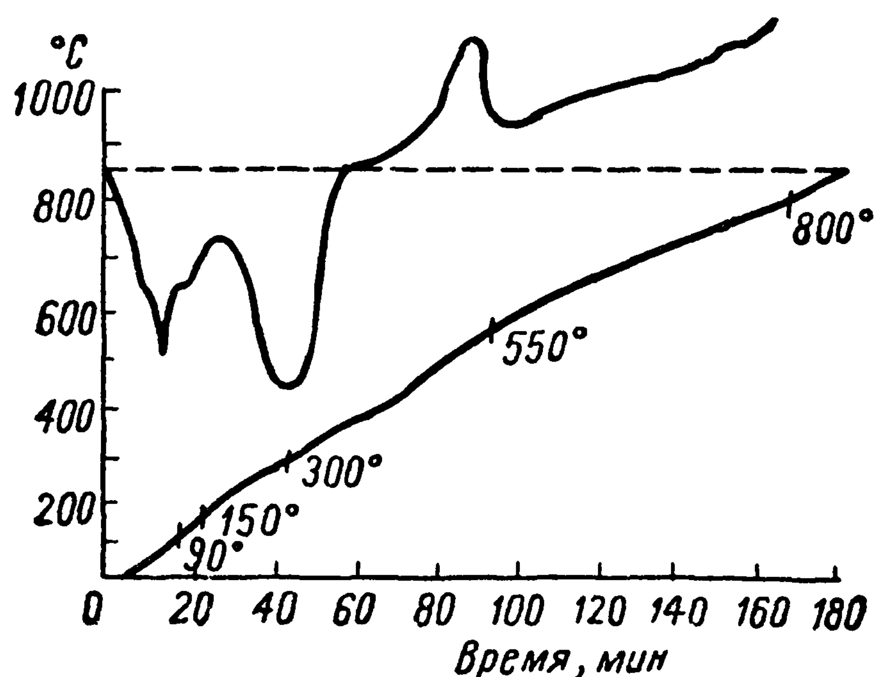


Рис. 125. Термограмма смеси углекислого кадмия с серой и селеном.

И действительно, анализ фиолетовых включений указывает на наличие в них избытка селена по сравнению с красной частью массы:

	Cd	S	Se
Состав красной части, %	68,8	12,8	17,6
Состав фиолетовых включений, %	64,4	12,08	21,6

Из-за низкого содержания серы и селена во внутренних слоях шихты выделяется незначительное количество газообразных веществ; поэтому они остаются плотными и после прокаливания в отличие от рыхлых поверхностных слоев.

Для получения равномерной окраски прокаленной массы необходимо применять закрытые тигли и прокаливать шихту в тонком слое или в виде брикетов небольшого размера; в последнем случае целесообразно прокаливание вести во вращающейся печи.

Большое значение имеет применение солей кадмия, диссоциирующих при возможно низкой температуре.

Красный кадмий можно также получать путем осаждения соли кадмия сернисто-селенистым натрием и прокаливанием полученного осадка [52, 53].

Вместо сернисто-селенистой соли натрия можно применять соль бария; при этом после осаждения и прокаливания получается пигмент, разбавленный наполнителем — бланфиксом (так называемые красные кадмопоны).

Сернисто-селенистый натрий и барий, необходимые для осаждения, получаются путем растворения селена в сернистом натрии или барии:



$$Na_2S + nSe \longrightarrow Na_2S \cdot Se_n$$



$$BaS + nSe \longrightarrow BaS \cdot Se_n$$

Процессы, происходящие при получении красного кадмия по этим методам, описаны ниже. Необходимо лишь отметить, что здесь также требуется соблюдение условий прокаливания с целью получения однородно окрашенных пигментов без темных включений.

Для улучшения яркости пигмента иногда вводят в состав осадка перед прокаливанием некоторое количество фосфорнокислого алюминия.

При производстве красных кадмиевых пигментов происходят потери дорогого и крайне дефицитного селена из-за его летучести при высоких температурах. В литературе описан способ получения красных кадмиевых пигментов с расходованием значительно меньшего количества селена. Для этих целей применяют селено-цианиды кадмия, которые смешивают с солью кадмия и серой и прокаливают в неокислительной атмосфере при 625—675°.

Технологический процесс

Прокаливание углекислого кадмия со смесью серы и селена

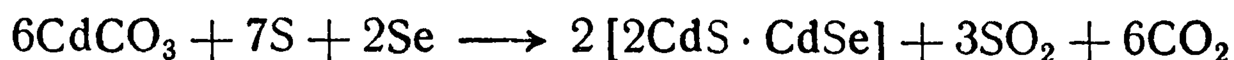
Процесс получения красного кадмия прокаливанием смеси углекислого или щавелевокислого кадмия с серой и селеном состоит из следующих операций:

1) изготовление и прокаливание шихты;

2) промывка, фильтрация и сушка прокаленной массы.

Соотношение между количествами серы, селена и соли кадмия в шихте может быть вычислено по указанным выше уравнениям реакции с учетом состава пигмента, т. е. соотношения в нем CdS и

CdSe. Например, для получения красного кадмия состава 2CdS·CdSe реагенты должны быть рассчитаны на основании следующего суммарного уравнения:



$$6CdCO_3 + 7S + 2Se \longrightarrow 2[2CdS \cdot CdSe] + 3SO_2 + 6CO_2$$

Однако при прокаливании смеси серы, селена и $CdCO_3$ протекают и побочные реакции: восстановление окиси кадмия селеном, окисление и улетучивание части серы и селена в виде SO_2 и SeO_2, а также окисление некоторого количества сернистого и селенистого кадмия. В связи с этим, в шихту приходится вводить некоторый избыток серы и селена, причем вследствие различной их летучести, а также устойчивости их окислов (SeO_2 и SO_2) вычислить избыток серы и селена невозможно и приходится учитывать его на основании практических данных. Последнее необходимо потому, что избыток серы и селена может вызвать изменение соотношения между количествами образующихся сернистого и селенистого кадмия.

Даже небольшое изменение соотношения количеств CdS и CdSe приводит, как было указано выше, к заметным изменениям оттенка полученного пигмента. Следует учесть, что условия прокаливания, т. е. тип печи, герметичность тиглей, в которых производится прокаливание, также оказывают определенное влияние на потери серы и селена.

В табл. 58 приведена в качестве примера рецептура (в вес. ч.) для получения кадмия красного, оранжевого, оранжево-красного, светло-красного, темно-красного и пурпурного цветов.

ТАБЛИЦА 58

Состав	Оранжевый	Оранжево-красный	Светло-красный	Темно-красный	Пурпурный
Углекислый кадмий	100	100	100	100	100
Сера	27	28	27	26	23
Селен	7,5	11,5	14,0	16,0	18,0

Вместо углекислого кадмия можно применять щавелевокислый.

Для изготовления шихты в шаровую мельницу загружают серу и селен и после их размола добавляют углекислый или щавелевокислый кадмий. Шихту тщательно перемешивают, затем выгружают из шаровой мельницы и направляют на прокаливание.

Из-за вредности солей кадмия необходимо при изготовлении шихты и загрузке ее в печь избегать пыления и применять необходимые защитные меры (работать в респираторах и под тягой).

Как уже указывалось, прокаливание шихты красного кадмия — весьма сложная операция из-за трудности получения при этом

однородноокрашенной массы без темных включений. Прокаливание обычно производят в муфельной или вращающейся печи.

При прокаливании в муфельной печи шихту загружают в неглазурованные пористые тигли, обычно шамотные, хорошо утрамбовывают и изолируют от непосредственного соприкосновения с воздухом слоем герметизирующей массы (мел, бланфикс) или хорошо пригнанной крышкой. Затем тигли помещают в муфельную печь в несколько рядов один над другим, оставляя небольшие пространства для свободного выделения газов, и прокаливают 2—3 часа при температуре 520—580°. После прокаливания тигли вынимают из печи, дают им остыть и выгружают прокаленную массу.

Обычно для прокаливания красного кадмия применяют тигли небольших размеров, так как лишь при этом удается получать пигмент хорошего цвета. По данным Мизне и Зельдина [53а], хорошие результаты получаются при повторном прокаливании шихты в тех же условиях.

При прокаливании во вращающейся печи шихту необходимо таблетировать, так как порошкообразная шихта налипает на стенки печи в связи с плавлением серы и селена. Налипший на стенке слой шихты удаляется с трудом и непригоден для применения в качестве пигмента. Таблетирование производят прессованием шихты под давлением 50—100 *кг/см*^{2}. Размер таблеток зависит от условий прокаливания. Обычно прокаливание производят в печах небольшого размера с электрообогревом; размер таблеток при этом 3—10 *мм*. Температура прокаливания во вращающейся печи 550—575°, длительность 1—2 часа.

Из-за выделения крайне ядовитого газа — двуокиси селена, печь, в которой прокаливается шихта, должна быть снабжена достаточно мощным вентиляционным устройством.

При прокаливании шихты наряду с красным кадмием образуется за счет окисления сернистого кадмия некоторое количество сернокислого кадмия. Поэтому после прокаливания пигмент промывают несколько раз теплой водой (60—70°) для удаления всех водорастворимых солей. Первые промывные воды собирают для регенерации кадмия.

После промывки пигмент фильтруют, сушат при 100—150°, размалывают и просеивают. Размол должен быть непродолжительным, так как в противном случае пигмент приобретает коричневатый тон.

Красные кадмиевые пигменты получаются также путем прокаливания желтого кадмия, преимущественно осажденного, с селеном. Обычно на 10 вес. ч. желтого кадмия берут от 1 до 2,25 вес. ч. селена; иногда к этой смеси прибавляют от 10 до 20 вес. ч. бланфикса или тяжелого шпата. Все составные части тщательно перемешивают и прокаливают при температуре 600—620°.

Прокаливание осажденной смеси сернистого и селенистого кадмия

Процесс получения красного кадмия по этому методу состоит из следующих операций:

1) приготовление раствора сернисто-селенистого натрия или бария;

2) обработка этим раствором соли кадмия;

3) промывка полученного осадка;

4) сушка, прокаливание, повторная промывка и сушка осадка;

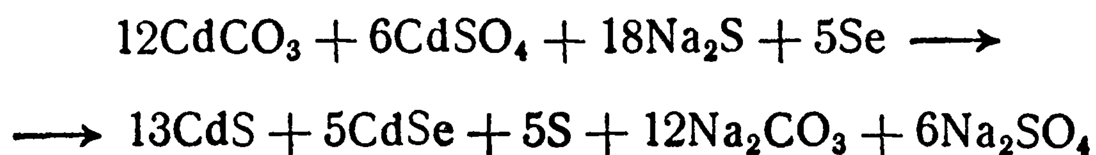
5) размол и просев или сепарирование.

Сернисто-селенистый натрий представляет собою коллоидный раствор селена в сернистом натрии и получается в виде прозрачного раствора путем добавления при размешивании селена к 10—15-процентному раствору сернистого натрия, нагретому до температуры 80—90°.

В качестве соли кадмия при работе по этому методу обычно применяют углекислый кадмий или его смесь с сернокислым кадмием, которые медленно и при энергичном размешивании добавляют к горячему (80—90°) раствору сернисто-селенистого натрия.

Соотношение между реагентами колеблется в зависимости от требуемого оттенка пигмента. Так, для получения светло-красного пигмента берут: 10 вес. ч. сернистого натрия, 2,8 вес. ч. селена, 14,3 вес. ч. углекислого и 10,3 вес. ч. сернокислого кадмия (безводного).

Происходящие при этом реакции могут быть представлены уравнением



$$12CdCO_3 + 6CdSO_4 + 18Na_2S + 5Se \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 13CdS + 5CdSe + 5S + 12Na_2CO_3 + 6Na_2SO_4$$

т. е. в результате реакции образуются сернистый и селенистый кадмий, а часть серы выпадает в осадок.

Возможен также и иной ход реакции, при котором получится один лишь сернистый кадмий, селен же выпадает в осадок:

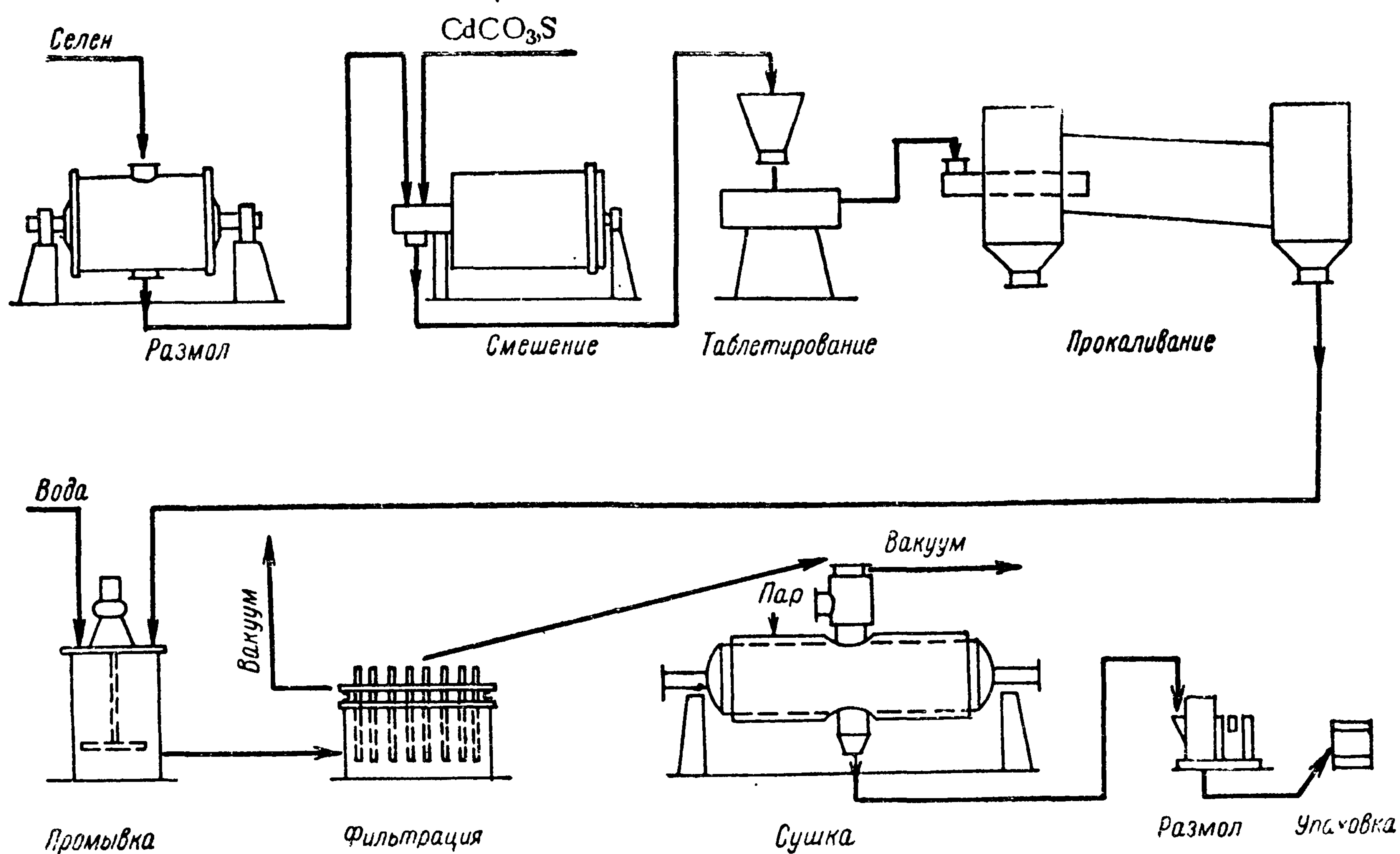


$$12CdCO_3 + 6CdSO_4 + 18Na_2S + 5Se \longrightarrow 18CdS + 5Se + 6Na_2SO_4 + 12Na_2CO_3$$

Вероятнее всего, что происходят обе реакции, а выделяющийся осадок состоит из смеси сернистого и селенистого кадмия, серы и селена.

От полученного в результате реакции оранжево-коричневого осадка очень тщательно отмывают водорастворимые соли, затем его фильтруют и сушат при 80—100°.

Высушенный осадок прокаливают при 550—600°. При прокаливании образуется красный пигмент яркого живого оттенка с высокими пигментными свойствами.



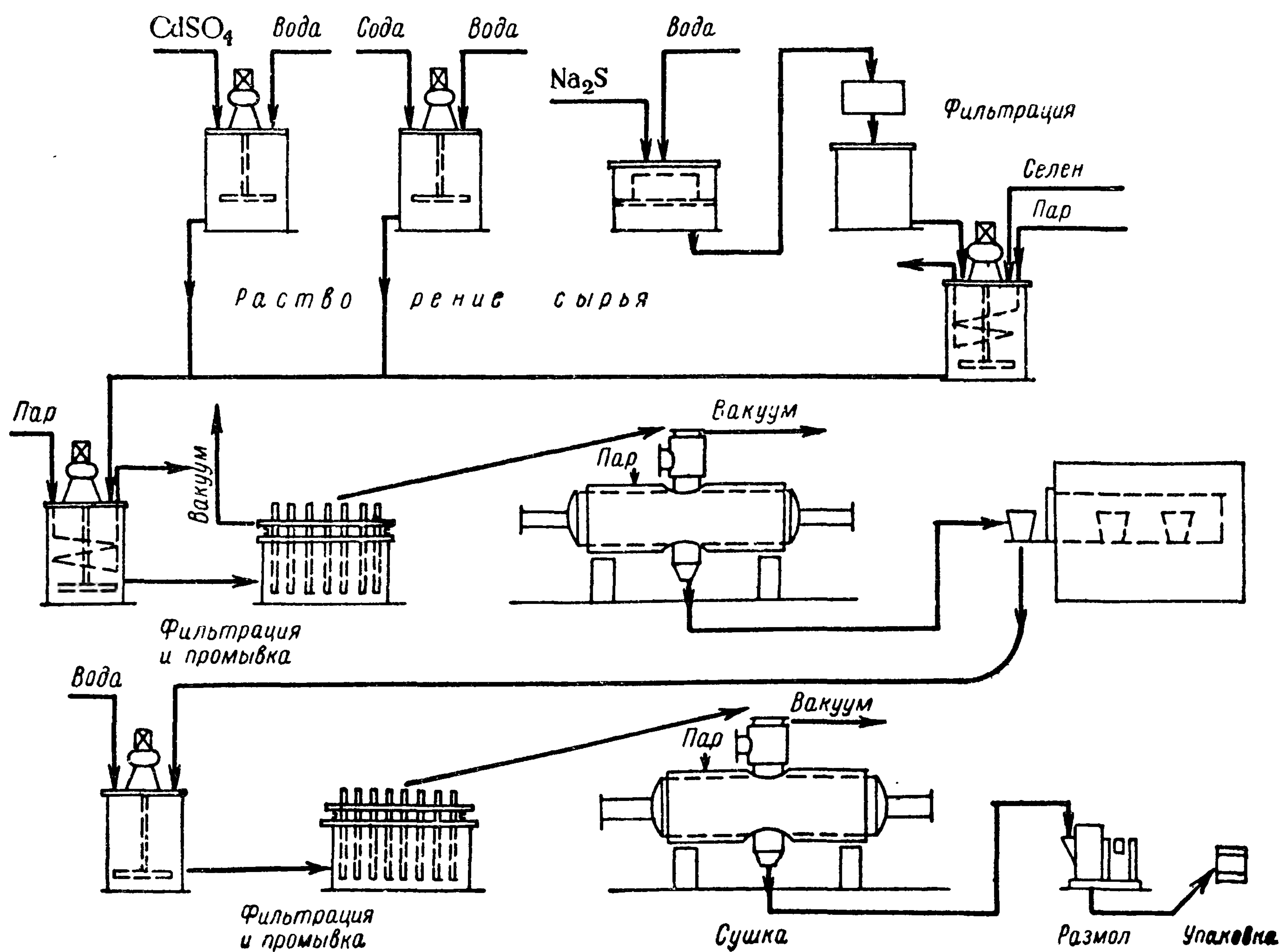


Рис. 126. Схема получения красных кадмиевых пигментов по прокалочному и осадочно-прокалочному методам.

Большой интерес представляет метод получения красного кадмия взаимодействием сернокислого кадмия с сернисто-селенистым барием, который образуется при растворении селена в горячем растворе сернистого бария. Приготовленный по этому методу пигмент содержит около 60% сернокислого бария, и по аналогии с литопоном его называют красным кадмопоном:



$$2CdSO_4 + 2BaS + Se \longrightarrow CdS + CdSe + 2BaSO_4 + S$$

Полученный в результате реакции осадок промывают, сушат и прокаливают при 550—600°. Различные сорта кадмопонов различаются по составу и цвету (обычно заводы выпускают его 5—6 сортов). Примерный состав (в вес. ч.) крайних, т. е. наиболее светлого и темного, сортов приведен в табл. 59.

ТАБЛИЦА 5

Состав	Светлый кадмопон	Темный кадмопон
Сернистый кадмий .	25	16
Селенистый кадмий .	15	26
Сернокислый барий	60	58

На рис. 126 помещена технологическая схема получения красных кадмиевых пигментов.

Приводим временные технические условия на желтые и красные кадмиевые пигменты:

Содержание водорастворимых солей, считая на SO_3 в %, не более	0,1
Содержание влаги в %, не более	5,0
Остаток на сите 16 000 *отв/см*² в %, не более	0,5
Цвет	По эталону
Интенсивность в %, не менее	95

Примечание. Кадмиевые пигменты малогигроскопичны, в связи с чем содержание в них влаги в количестве 5% преувеличено. В действительности оно должно быть не выше 1%.

Глава XV

РТУТНАЯ КИНОВАРЬ

Ртутная киноварь известна с древнейших времен и широко применялась в течение продолжительного времени. До XIII—XV вв. использовали исключительно природную киноварь, затем киноварь начали производить искусственными методами, которые постепенно совершенствовались и сохранились до последнего времени.

В настоящее время киноварь потеряла свое значение единственного красного пигмента.

Состав, свойства и области применения

По химическому составу киноварь является сернистой ртутью HgS. Она обладает очень живым и ярким красным цветом с оттенком от желтоватого до синевато-красного. Число отдельных сортов киновари, различающихся по оттенку, доходит до 15, причем наиболее ценными считаются темные сорта. Различие оттенков многочисленных сортов киновари обусловлено не разницей в их химическом составе, а явлениями физическими — преимущественно дисперсностью. Так, например, микроскопическое исследование показало, что светлые сорта киновари состоят из частиц размером 2—5 μ, а темные 5—20 μ.

Киноварь кристаллизуется в гексагональной системе, ее коэффициент преломления очень высок: $N_g = 3{,}27$; $N_p = 2{,}91$.

Киноварь обладает высокой укрывистостью, интенсивностью, а также устойчивостью к действию кислот и щелочей; она растворяется только в царской водке. Вследствие нерастворимости в кислотах киноварь не растворяется и в кислом желудочном соке, поэтому она не ядовита.

Киноварь недостаточно устойчива к действию света, хотя многие ее сорта и выдерживают облучение солнечным светом, не изменяя оттенка в течение нескольких лет. Такая различная стойкость к действию света объясняется сильным влиянием условий изготовления и присутствующих в киновари примесей (щелочи, ртути, серы). Как правило, все, даже хорошие, сорта киновари раньше или позже темнеют и даже чернеют. Потемнение киновари

обусловливается ее переходом в черную кубическую модификацию сернистой ртути.

Цвет киновари также недостаточно устойчив при нагревании, причем темные сорта темнеют весьма заметно уже при 100°, светлые же сорта — при более высокой температуре — примерно 300°. В общем виде поведение киновари при прокаливании следующее: вначале она принимает синеватый оттенок и буреет, затем, при более высокой температуре, чернеет и, наконец, загорается и улетучивается в виде паров ртути и сернистого ангидрида. Без доступа воздуха она возгоняется. Потемнение и почернение ртути при нагреве также связано с образованием кубической модификации HgS.

Вследствие высокой стоимости, недостаточной стойкости к действию света, а также ядовитости ртути, применяемой в качестве сырья, ртутную киноварь употребляют в настоящее время в ограниченном количестве исключительно для производства художественных красок, где ценится ее оттенок, недостигаемый при применении других пигментов.

Химические основы процесса

Сернистая ртуть существует в двух модификациях — красной и черной; первая известна под названием киновари, а вторая — ртутной черни, или метакиновари. Обе модификации различаются по своему кристаллическому строению и по свойствам. Киноварь кристаллизуется в гексагональной системе (константы решетки: $a = 4{,}15$ Å; $c = 9{,}49$ Å; расстояние Hg—S равно 2,3 Å); ее удельный вес 8,15; растворимость в воде $0{,}7 \cdot 10^{-52}$, теплота сублимации +27 800 *кал*. Ртутная чернь кристаллизуется в кубической системе (константа решетки $a = 5{,}858$ Å; расстояние Hg—S равно 2,52 Å); ее удельный вес 7,75; растворимость в воде $0{,}3 \cdot 10^{-51}$; теплота сублимации +25 500 *кал*.

Интересно отметить, что обе модификации различаются также по сжимаемости (под действием высоких давлений), которая примерно вдвое больше у красной HgS, несмотря на ее меньший объем, чем у черной HgS.

Каждая модификация может быть превращена в другую путем нагрева, а именно: красная → черная при 400° и черная → красная при 250—300°; первый переход совершается быстро, второй очень медленно и неполно.

По более ранним данным переход черной модификации в красную происходит при температуре выше 580°; однако это вряд ли может быть признано правильным.

Черная модификация переходит также в красную при обработке ее раствором щелочных сульфидов или полисульфидов, причем в этом случае переход полный.

Обе модификации при нагреве в отсутствие воздуха возгоняются, причем во всех случаях в газовой фазе происходит полный распад сернистой ртути на элементы — серу и ртуть. Температура диссоциации обеих модификаций, по данным различных исследователей, равна 330—650°, по более новым данным она соответствует 385°.

Указанные модификации сернистой ртути существуют в природе, причем красная модификация в виде минерала киновари представляет собой основную форму, в которой ртуть встречается в природе.

Искусственным путем сернистую ртуть можно получить обычными методами, применяемыми для получения сульфидов тяжелых металлов, а именно: взаимодействием солей ртути с сероводородом, сульфидами щелочных металлов или гипосульфитом



$$HgCl_2 + H_2S \longrightarrow HgS + 2HCl$$



$$HgCl_2 + 2(NH_4)_2S \longrightarrow HgS + 2NH_4Cl$$



$$HgCl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow HgS + 2NaCl + H_2SO_4$$

и, кроме того, взаимодействием металлической ртути с расплавленной или даже тонкоизмельченной серой:



$$Hg + S \longrightarrow HgS$$

Во всех случаях сернистая ртуть образуется в виде черной модификации.

Красную модификацию сернистой ртути можно получить только из черной путем ее возгонки при высокой температуре с последующей конденсацией или путем обработки ее водным раствором сульфида или полисульфида щелочного металла. Тот же переход черная → красная происходит под действием высокого давления.

Получение красной модификации сернистой ртути при возгонке может быть объяснено тем, что пары ртути и серы, образующиеся при диссоциации возогнанной сернистой ртути, вступают во взаимодействие лишь при температуре, способствующей образованию красной модификации.

Образование красной модификации из черной в результате обработки водным раствором сульфида или полисульфида щелочного металла происходит вследствие способности сернистой ртути растворяться в растворах сульфидов щелочных металлов с образованием сульфосолей типа $K_2[HgS_2] \cdot 5H_2O$ и выпадать снова в осадок под действием сульфид-иона S^{2-}.

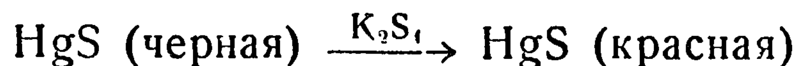
При действии сульфидов щелочных металлов, по-видимому, происходит одновременное растворение черной модификации сернистой ртути и ее перекристаллизация в красную, которая в данных условиях менее растворима.

Красную модификацию сернистой ртути можно также получить непосредственно из металлической ртути, обрабатывая ее раствором полисульфида щелочного металла, например пятисерни-

стого калия K_2S_5. При этом фактически происходят две реакции: образование черной модификации при взаимодействии ртути и серы и переход черной модификации в красную под действием сульфида калия:



$$Hg + K_2S_5 \longrightarrow K_2S_4 + HgS \text{ (черная)}$$



$$HgS \text{ (черная)} \xrightarrow{K_2S_4} HgS \text{ (красная)}$$

Таким образом, под влиянием термического воздействия (в первом случае) и растворителя (во втором) происходит переход одной модификации в другую.

Метод изготовления киновари возгонкой называется сухим, а обработкой сульфидами щелочных металлов — мокрым. На практике применяют оба метода, однако преимущественное значение имеет мокрый метод производства киновари, так как работа по этому методу менее вредна, его технологическое оформление более просто и, кроме того, при этом образуются пигменты более яркого и чистого цвета. Вместе с тем необходимо отметить, что сернистая ртуть, полученная мокрым методом, содержит некоторое количество примесей в виде серы и адсорбированных сульфидов. Эти примеси ухудшают качество пигмента, и полностью освободиться от них не удается [54, 55].

Метод получения киновари под давлением практического значения не имеет.

Технологический процесс

Мокрый метод

При получении ртутной киновари мокрым методом следует применять ртуть и серу, не содержащие примесей, так как последние остаются в пигменте.

Существует ряд вариантов мокрого метода получения киновари как непосредственно из ртути, которую обрабатывают различными сернистыми соединениями, например сульфидом аммония и др., так и из черной сернистой ртути, которую получают из металлической ртути и серы или осаждают из солей ртути и затем обрабатывают щелочами и сульфидами.

Получение пигментов различных оттенков достигается применением различных щелочей, а также варьированием температуры процесса. Наиболее светлые сорта киновари получаются при обработке ртути сульфидом аммония, а наиболее темные — едкими щелочами. Низкая температура процесса приводит к получению пигментов светлых оттенков, высокая (100°) — темных. Слишком высоких температур следует избегать, так как при этом киноварь может потемнеть и приобрести коричневый оттенок.

Наибольшее практическое значение имеет способ обработки ртути смесью серы со щелочью или полисульфидами, причем предпочитают сульфиды калия и натрия, так как черная сернистая

ртуть растворяется в них лучше, чем в сульфиде аммония. Обработку ртути сульфидами щелочных металлов производят в прочных керамических кувшинах, в которые загружают ртуть, серу и полисульфид щелочного металла или едкую щелочь.

Процесс получения киновари состоит из следующих операций:

1) приготовление сернистого калия;
2) загрузка керамических кувшинов, их встряхивание;
3) промывка, фильтрация и сушка полученного пигмента.

Сульфид калия, или, вернее, полисульфид калия обычно готовят на месте кипячением в воде смеси негашеной извести, серы и поташа в течение нескольких часов. При этом образуется полисульфид калия, раствор которого отделяют от осадка карбоната кальция фильтрованием и затем упаривают до удельного веса 1,25—1,30, после чего к нему добавляют еще некоторое количество серы и вновь кипятят короткое время. После охлаждения раствор, удельный вес которого повышается до 1,30—1,40, сливают.

Для приготовления полисульфида калия следует пользоваться таким примерным соотношением реагентов (в вес. ч.): CaO — 100; S — 120; K_2CO_3 — 180 и дополнительно S — 60.

Для получения киновари ртуть, серу и раствор сульфида калия или едкого натра (или их смесь) загружают в керамические кувшины. Сульфид калия применяют для очень светлых и светлых сортов киновари, едкий натр — для темных, а смесь сульфида калия и едкого натра — для средних сортов киновари.

Концентрацию растворов сульфида калия и едкого натра варьируют в определенных пределах в зависимости от требуемого оттенка пигмента. Так, например, для очень светлых оттенков применяют сульфид калия уд. веса 1,07—1,12, для светлых оттенков — уд. веса 1,14—1,23.

В табл. 60 приведены рецептуры (в вес. ч.) для различных сортов киновари.

ТАБЛИЦА 60

Состав	Сорта киновари									
	очень светлая		светлая		средняя		темная		очень темная	
	уд. вес щелочи	количество	уд. вес щелочи	количество	уд. вес щелочи	количество	уд. вес щелочи	количество	уд. вес щелочи	количество
Ртуть	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100
Сера	—	17	—	17	—	17	—	20	—	17
Раствор K_2S	1,07—1,12	50	1,14—1,23	70	1,09	50	—	—	1,15	70
Раствор $NaOH$	—	—	—	—	1,38	33	1,09	60	—	—

Концентрацию щелочи подбирают (в указанных в рецептуре пределах) в зависимости от температуры помещения, так как температура реакции оказывает сильное влияние на оттенок пиг-

мента. Очень светлые сорта получают при комнатной температуре или даже при охлаждении кувшинов снаружи или введением в них льда, очень темный сорт — при 70—80°, а остальные — при комнатной температуре.

Таким образом, подбором щелочи, ее концентрации и температуры смеси можно получить 10—15 сортов различных оттенков.

Кувшины после их загрузки тщательно закупоривают и помещают в трясучку, которую затем пускают в ход. Обычно через 20—40 мин. реакция начинается и кувшины разогреваются. Трясучку останавливают, через вентили спускают образовавшееся избыточное давление, после чего продолжают встряхивание и через некоторое время вновь спускают избыточное давление. Эту операцию повторяют несколько раз и после того, как давление перестает повышаться, в кувшины добавляют сернистый калий уд. веса 1,32—1,38 в количестве примерно 30—35 *г* на 100 *г* ртути, после чего трясучка работает в течение ~1 часа. За это время вся избыточная сера переходит в раствор, вследствие чего отпадает опасность загрязнения ею пигмента.

Во время работы необходимо следить за своевременным спуском избыточного давления, так как при чрезмерном повышении давления кувшины могут разорваться.

Общая продолжительность встряхивания кувшинов в трясучке ~5—6 час.

После окончания реакции образования киновари осадку дают осесть, сливают из кувшинов маточный раствор, затем выливают киноварь и направляют ее на промывку, которую производят обычно декантацией горячей водой.

Темные сорта быстро оседают и потому легче отмываются, чем светлые. Промывка должна быть очень тщательной для полного удаления щелочи и сернистых соединений. Отмытую киноварь фильтруют и сушат при 100—120°. Сушку лучше производить на глиняных тарелках. Высушенную киноварь просеивают.

Сухой метод

При получении ртутной киновари сухим способом вначале приготовляют черную сернистую ртуть, растирая ртуть с измельченной серой в течение 2—3 час. в мельнице или размешивая ее с расплавленной серой. Черную сернистую ртуть затем размалывают и подвергают возгонке в сосудах из огнеупорной глины. Во время возгонки избыток серы выгорает, и черная модификация переходит в красную. Пигмент подвергают отмучиванию, при котором из него выделяются остатки черной сернистой ртути и другие примеси. Отмученную киноварь сушат, измельчают и просеивают.

На рис. 127 приведена технологическая схема получения киновари.

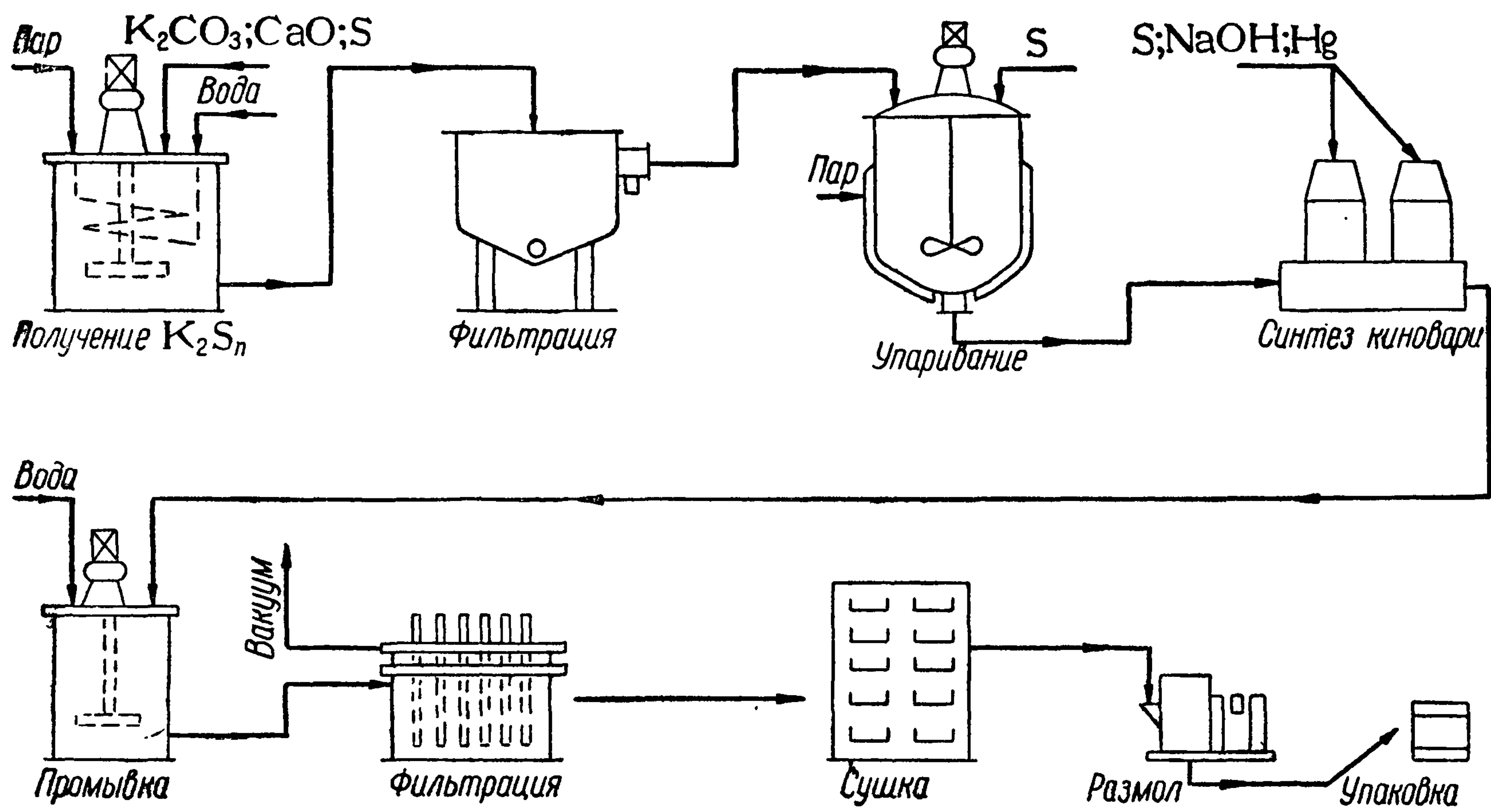


Рис. 127. Схема получения ртутной киновари.

Ртутная киноварь должна удовлетворять следующим техническим требованиям:

Содержание свободной серы в %, не более	0,2
Содержание свободной ртути	Отсутствует
Зольность в %, не более	0,7
Содержание влаги в %, не более	1,0
Остаток на сите в 4900 *отв/см²* в %, не более	0,5
Реакция водной вытяжки	Нейтральная
Цвет	По эталону
Интенсивность по сравнению с эталонным образцом в %, не менее	95

Глава XVI

ИСКУССТВЕННЫЕ ЖЕЛЕЗООКИСНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Железоокисными называют пигменты, окраска которых обусловлена присутствием в них одного из окислов железа.

Железо с кислородом образует ряд окислов: закись FeO, окись Fe_2O_3, закись-окись Fe_3O_4, гидрат закиси $FeO \cdot H_2O$ и гидрат окиси $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Почти все соединения железа окрашены: при наличии в них катиона Fe^{2+}, являющегося очень слабым хромофором, — в светлый зеленовато-желтый цвет, а при наличии катиона Fe^{3+}, сильного хромофора, — в буро-красный или желто-бурый цвет. Совместное присутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} вызывает синее или черно-синее окрашивание.

По химическому составу железоокисные пигменты представляют собой окись железа, гидрат окиси железа или закись-окись железа. Эти соединения в чистом виде, в смеси между собой и в смеси с наполнителями образуют весь комплекс железоокисных пигментов — искусственных и природных.

Между химическим составом и цветом железоокисных пигментов существует определенная зависимость, а именно: желтые пигменты являются гидратами окиси железа, красные — окисью железа, черные — закись-окисью железа, а коричневые — гидратированной окисью железа или смесью желтых и красных пигментов.

Разнообразие оттенков железоокисных пигментов (искусственных и природных) характеризуется данными, приведенными в табл. 61.

ТАБЛИЦА 61

	Цветовая характеристика		
	λ	p	r
Желтая окись железа	582	51,7	79,0
Охра светлая	580	31,7	72,0
Умбра натуральная	582	9,5	6,3
Умбра прокаленная	582	10,0	10,0
Минеральная коричневая	584	47,0	15,5
Сиена натуральная	596	21,5	15,3
Сиена прокаленная	596	21,5	7,5
Красная окись железа светлая	597	42,0	13,2
Персидская красная	600	41,0	10,6
Красная окись железа темная	605	17,5	9,1

Искусственные железоокисные пигменты получаются из солей железа путем осаждения и прокаливания, а также из металлического железа путем окисления.

Железоокисные пигменты обладают высокой укрывистостью и интенсивностью, они стойки к действию света, солей, слабых кислот и щелочей, непрозрачны для ультрафиолетовых лучей и придают красочной пленке значительную механическую прочность и непроницаемость для влаги; красные пигменты также термостойки. Их смеси с цинковым кроном и свинцовым суриком стойки к коррозии.

Окраска смесью железоокисных пигментов с цинковой или свинцовой пылью, окисью цинка или свинцовым суриком придает металлическим изделиям исключительную прочность.

В связи с этим, а также со сравнительной дешевизной и доступностью железоокисные пигменты широко применяются для грунтовок и наружных покрытий, однако не рекомендуются для окрасок по алюминию и его сплавам.

ЖЕЛТЫЕ ЖЕЛЕЗООКИСНЫЕ ПИГМЕНТЫ

По химическому составу желтые железоокисные пигменты представляют собой гидрат окиси железа, который обычно изображают формулой одного определенного соединения $Fe(OH)_3$ или $Fe_2O \cdot 3H_2O$. В действительности же существует ряд гидратов окиси железа, различающихся по составу (по содержанию гидратной воды), по кристаллической структуре, а также по физическому состоянию частиц.

При взаимодействии соли окиси железа со щелочами гидрат окиси железа выделяется в виде аморфного осадка буро-желтого цвета, который при высыхании переходит в гель с переменным содержанием воды.

Помимо аморфной существуют две кристаллические модификации гидрата окиси железа, известные под названиями гетит и лепидокрокит. Обе модификации кристаллизуются в ромбической системе, но различаются группировкой атомов.

Константы кристаллической решетки: гетита — $a = 4{,}64$ Å, $b = 10{,}00$ Å, $c = 3{,}03$ Å; лепидокрокита — $a = 3{,}87$ Å, $b = 12{,}51$ Å, $c = 3{,}06$ Å. Обе модификации обладают постоянным химическим составом $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ или $FeOOH$; формулу $FeOOH$ следует признать более правильной, так как в кристаллической решетке этих гидратов отсутствуют группы H_2O и имеются ионы OH^-. Элементарная ячейка гетита содержит две молекулы $FeOOH$, а лепидокрокита — четыре.

Кристаллические гидраты окиси железа способны прочно адсорбировать определенное число молекул воды, сохраняя при этом без изменения свою кристаллическую решетку.

Все гидраты окиси железа обладают различным цветом (оттенком) и различными пигментными свойствами, в соответствии с чем можно, изменяя условия образования гидрата окиси железа, изменять цвет (оттенок) и пигментные свойства желтых железоокисных пигментов в очень широких пределах.

На практике известно много методов получения желтых железоокисных пигментов различного состава, оттенков и свойств. Все эти методы можно объединить в следующие три основные группы:

1) методы, основанные на взаимодействии солей окиси железа с основаниями;

2) методы, основанные на взаимодействии солей закиси железа с основаниями и последующем окислении образовавшегося гидрата закиси железа;

3) окисление металлического железа различными окислителями в растворе электролита.

Получение желтых железоокисных пигментов по этим методам можно осуществлять в различных условиях, например при различных температурах осаждения гидрата закиси железа и его окисления, с применением различных окислителей, различных электролитов и т. п. Наибольшее значение в настоящее время имеет метод окисления металлического железа. Пигмент, получаемый по этому методу, обладает чистым и ярким цветом и пригоден для применения во всех видах окрасочных работ. Он известен под названием *желтая окись железа.*

Меньшее значение имеет метод взаимодействия соли закиси железа с содой или мелом с последующим окислением образовавшегося осадка кислородом воздуха или бертолетовой солью. Такие пигменты известны под названием *желтые марсы*; их применяют преимущественно для производства художественных красок и для клеевых накрасок.

Состав, свойства и области применения

Желтая окись железа представляет собой кристаллический моногидрат окиси железа состава $FeOOH$ или $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ очень яркого и чистого охряно-желтого цвета с оттенком от лимонно-желтого до оранжевого.

Оттенок пигмента зависит преимущественно от его дисперсности: размер частиц светло-желтых сортов наименьший, а оранжевых — наибольший.

Желтая окись железа обладает очень высокими пигментными свойствами: укрывистость ее доходит до 10—12 *г/м*^{2}, т. е. она выше, чем у всех других желтых пигментов, включая и органические; интенсивность же большая и почти равна интенсивности свинцового крона. Устойчивость желтой окиси железа к действию света, атмосферных влияний и щелочей очень велика; она

растворяется в минеральных кислотах и нерастворима в уксусной кислоте. При нагревании выше 180—200° желтая окись железа начинает терять гидратную воду и переходит в красную окись железа; при 275—300° этот переход происходит очень быстро.

Кристаллическая структура желтой окиси железа отвечает гетиту. Ее удельный вес 3,85—3,90; маслоемкость 40—60; средняя величина частиц 0,2—0,6 μ; удельная поверхность 11,2 $м^2/г$; насыпной вес 420—550 *г/л*.

Желтую окись железа применяют для производства красок и эмалей всех типов: масляных, нитролаковых, клеевых, фасадных и художественных. В очень больших количествах желтую окись железа применяют для изготовления искусственной охры. Смесь желтой окиси железа с наполнителями в соотношении 1 : 7—1 : 8 образует искусственную охру, превосходящую природную по цвету и по пигментным свойствам, особенно по маслоемкости, вследствие чего искусственные охры постепенно вытесняют природные; часто для этих целей применяют смесь, состоящую из 12 вес. ч. желтой окиси железа и 88 вес. ч. каолина.

Химические основы процесса

Желтую окись железа в производственных условиях получают окислением металлического железа, погруженного в раствор хлористого или сернокислого железа. В качестве окислителей пользуются преимущественно кислородом воздуха или ароматическими нитросоединениями.

При окислении железа кислородом воздуха преследуется единственная цель — получение желтой окиси железа. Основная же цель при окислении металлического железа ароматическими нитросоединениями заключается в получении ароматических аминов, образующихся в результате восстановления нитросоединений металлическим железом; окись железа в этом случае является побочным продуктом производства.

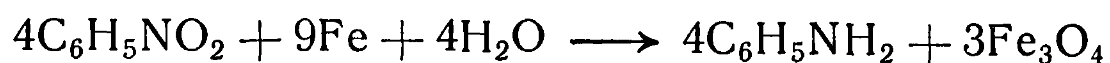
Из ароматических нитросоединений для окисления железа применяют нитробензол, нитронафталин, нитросульфокислоты и ряд других нитросоединений. В результате восстановления они переходят в анилин, нафтиламин и аминосульфокислоты. Наибольшее практическое значение для изготовления желтой окиси железа имеет процесс восстановления нитробензола в анилин вследствие очень большого объема его производства.

Анилин получают восстановлением нитробензола металлическим железом в водной среде в присутствии небольшого количества соляной кислоты. Процесс протекает при температуре кипения. Соляная кислота, или, вернее, хлористое железо, образующееся в результате воздействия соляной кислоты на железо, не принимает непосредственного участия в процессе, а только ускоряет окисление металлического железа. При восстановлении ни-

тросоединений железо обычно окисляется в закись-окись железа черного цвета.

Соляную кислоту или хлористое железо можно заменить другими электролитами, например хлористым или сернокислым аммонием, сернокислым железом, хлористым магнием и др.

Реакции, происходящие при взаимодействии нитробензола с металлическим железом, могут быть представлены следующим схематическим суммарным уравнением:



$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \longrightarrow 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4$$

Процесс происходит при температуре кипения и протекает очень бурно [56—58].

Закись-окись железа, образующаяся в результате реакции, представляет собой грубодисперсный порошок. Она обладает недостаточно насыщенным цветом и низкими пигментными свойствами, вследствие чего не находит применения в качестве пигмента и скопляется на заводах, производящих анилин, в больших количествах в виде отхода производства.

Исследования показали, что изменяя условия восстановления нитробензола в анилин, можно получить окисленное железо не только в виде грубодисперсных осадков, не имеющих практической ценности, но и в виде очень тонкодисперсных образований, обладающих высокими пигментными свойствами; при этом помимо черной закись-окиси железа можно также получить и светло-желтый гидрат окиси железа.

Для образования желтого гидрата окиси железа нужно в качестве электролитов применять не указанные выше соединения — $FeCl_2$, $FeSO_4$, NH_4Cl, $MgCl_2$ и др., а соли алюминия, хрома, олова, церия и некоторых других металлов.

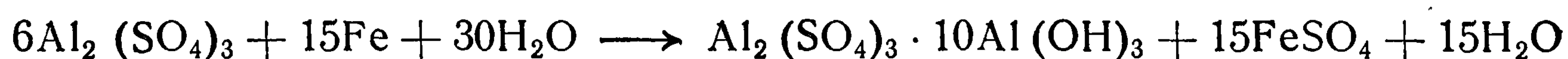
Процессы, происходящие при окислении металлического железа нитробензолом, подробно изучали Рискин и Великославинская [59—61], которые установили исключительно сильное влияние электролитов на состав и свойства образующихся при этом окислов железа.

По характеру этого влияния все электролиты можно разделить на две группы. К одной группе относятся соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также железа, марганца, никеля, кобальта, цинка и ряда других металлов. В присутствии этих электролитов всегда (при нормальном течении процесса) образуется закись-окись железа черного цвета. Ко второй группе относятся соли олова, алюминия, хрома, сурьмы и некоторых других металлов. При окислении железа в присутствии этих электролитов состав и свойства образующегося окисла железа зависят от количества электролита, добавляемого в раствор. При небольшом содержании электролита образуется закись-окись железа черного цвета; с увеличением содержания электролита сначала увеличивается степень окисления образовавшегося окисла железа,

а затем и степень его гидратации. Все окислы, образующиеся при окислении металлического железа нитробензолом в присутствии разных количеств электролитов второй группы, можно расположить в следующий ряд: закись-окись железа Fe_3O_4, окись железа Fe_2O_3, гидратированная окись железа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, кристаллический гидрат окиси железа FeOOH.

Цвет закись-окиси железа — черный, окиси железа — красный, гидратированной окиси железа — коричневый, а кристаллического гидрата окиси железа — очень светлый и яркий охряно-желтый.

Причина специфического влияния электролитов второй группы на состав и свойства образующихся окислов железа обусловлена способностью этих электролитов гидролизоваться почти полностью при кипячении их растворов в присутствии металлического железа. В результате гидролиза металл электролита осаждается в виде гидрата окиси или основной соли, а освобождающаяся кислота переводит в раствор соответствующее количество железа. Таким образом, при окислении металлического железа нитробензолом в присутствии электролитов второй группы в реакции участвует не сам электролит, а продукты его гидролиза, т. е. гидрат окиси или основная соль металла и раствор соли закиси железа. В качестве примера можно привести реакцию гидролиза сернокислого алюминия при кипячении его раствора в присутствии металлического железа:

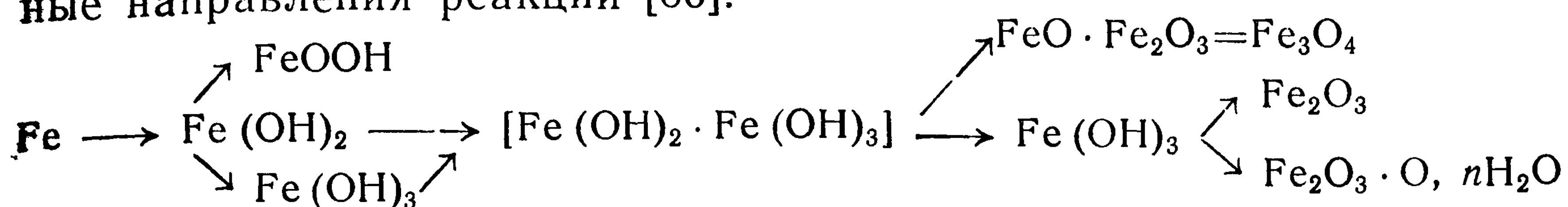


$$6Al_2(SO_4)_3 + 15Fe + 30H_2O \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 \cdot 10Al(OH)_3 + 15FeSO_4 + 15H_2O$$

В результате этого гидролиза выпадает белый осадок высокоосновной соли алюминия, и в раствор переходит соответствующее количество железа в виде сернокислого. Электролиты первой группы почти не изменяются при кипячении их раствора в присутствии металлического железа, и поэтому они сами участвуют в реакции [59, 60].

Таким образом, при окислении металлического железа нитробензолом получаются окисные соединения железа, состав и цвет которых зависят от рода электролита, в присутствии которого происходит окисление. В присутствии электролитов, не подвергающихся гидролизу при кипячении с металлическим железом, образуется только черная закись-окись железа, в присутствии гидролизующихся электролитов — различные соединения: от черной закись-окиси железа (при небольшом содержании электролита) до светло-желтого гидрата окиси железа (при значительном содержании электролита). Легче всего образуется закись-окись железа черного цвета. Получение же других соединений — окиси железа, безводного, гидратированного и особенно кристаллического гидрата окиси железа — происходит только в присутствии гидрата окиси металла (преимущественно трехвалентного) и соли закиси железа, образующихся в результате гидролиза электролитов второй группы.

Процесс получения окислов железа различного состава и цвета при окислении металлического железа нитробензолом можно представить следующей схемой, в которой указаны лишь основные направления реакции [60]:



По этой схеме процесс окисления железа начинается с его коррозии, в результате чего получается гидрат закиси железа, который затем окисляется в соответствующий окисел в зависимости от условий окисления.

Образование закись-окиси, окиси и гидратированной окиси железа происходит, по-видимому, в результате окисления гидрата закиси железа сначала в активный гидрат окиси железа, который, вступая во взаимодействие с неокислившимся гидратом закиси железа, дает непрочные продукты присоединения типа $Fe(OH)_2 \cdot Fe(OH)_3$ или, что то же, $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Эти продукты присоединения затем либо дегидратируются и переходят в прочное соединение закись-окись железа $FeO \cdot Fe_2O_3$, либо окисляются в неустойчивый гидрат окиси железа $Fe(OH)_3$ или $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Последний при действии высокой температуры дегидратируется либо полностью и переходит в окись железа Fe_2O_3, либо частично и переходит в гидратированную окись железа $Fe_2O_3 \cdot O, nH_2O$.

Образование кристаллического гидрата окиси железа происходит только в присутствии гидрата окиси трехвалентного металла, например $Al(OH)_3$ или $Cr(OH)_3$, и соли закиси железа, например $FeCl_2$. Такое действие гидратов окисей трехвалентных металлов объясняется их амфотерными свойствами. Реагируя, как вещества, обладающие кислотным характером, с гидратом закиси железа, они тем самым предупреждают взаимодействие гидратов закиси и окиси железа, а следовательно исключают образование закись-окиси, окиси и гидратированной окиси железа.

В результате этих реакций, а также некоторых других факторов происходит окисление гидрата закиси железа в светло-желтый кристаллический гидрат окиси железа.

Из электролитов второй группы наибольшее значение имеют соли алюминия и особенно хлористый алюминий, небольшая добавка которого приводит к получению светло-желтого гидрата окиси железа очень чистого и яркого цвета.

В первой стадии процесса хлористый алюминий гидролизуется с образованием гидрата окиси алюминия и соляной кислоты, которая переводит металлическое железо в хлористое. Гидролиз хлористого алюминия протекает примерно на 90%. Гидрат окиси алюминия пептизируется остатком хлористого алюминия и переходит в раствор. Для получения пигмента хорошего цвета

хлористый алюминий нужно вводить в количестве 12—15% от веса нитробензола.

Исследования показали [59], что количество гидрата окиси алюминия может быть уменьшено почти в два раза без заметного изменения цвета осадка, уменьшение же количества хлористого железа в растворе приводит к ухудшению его цвета. Уменьшение количества гидрата окиси алюминия без соответствующего уменьшения количества хлористого железа достигается заменой части хлористого алюминия хлористым железом или (что то же самое для данного случая) соляной кислотой.

Такой метод дает возможность уменьшить количество добавляемого в реакционную среду хлористого алюминия почти в два раза.

Процесс окисления металлического железа ароматическими нитросоединениями протекает очень бурно и заканчивается в течение нескольких часов даже в больших производствах; в лабораторных же условиях длительность процесса не превышает 1 часа.

Желтый гидрат окиси железа можно получать также окислением металлического железа кислородом воздуха. Для этого нужно продувать воздух очень сильной струей через раствор электролита, в котором находится металлическое железо. В качестве электролита в этом случае применяют только соли закиси железа, преимущественно сернокислое железо. Окисление производится при 60—70° и продолжается несколько суток. При окислении железа кислородом воздуха обычно образуется только гидрат окиси железа; другие же окислы железа, как закись-окись, окись и гидратированная окись, при этом не получаются [62—65].

Таким образом, направление реакции окисления металлического железа и характер продуктов окисления находятся в прямой зависимости от природы окислителя. Ароматические нитросоединения окисляют железо с очень большой скоростью, поэтому процесс окисления происходит в присутствии любых электролитов, и в результате окисления могут образоваться в соответствии с приведенной выше схемой различные окисные соединения железа. Кислород воздуха, наоборот, окисляет железо очень медленно, вследствие чего процесс может происходить только в среде очень активных электролитов, являющихся переносчиками кислорода. Такими электролитами служат соли закиси железа. В их присутствии в принятых условиях образуется только один окисел — гидрат окиси железа.

В приведенной выше схеме окисления металлического железа было показано, что образование закись-окиси и окиси железа происходит в результате реакции между гидратами закиси и окиси железа, которые сначала дают продукты присоединения, переходящие затем в один из этих окислов железа.

Одновременное присутствие в реакционной среде гидратов закиси и окиси железа возможно только при большой скорости окис-

ления железа; это имеет место в производстве анилина, вследствие большой активности нитробензола как окислителя при высокой температуре (~100°). При небольшой скорости процесса окисления железа образование гидрата закиси железа происходит медленнее, чем его окисление в гидрат окиси, вследствие чего в реакционной среде гидрат закиси отсутствует, и получение продуктов присоединения $Fe(OH)_2 \cdot Fe(OH)_3$ невозможно. Поэтому при окислении металлического железа кислородом воздуха может получаться только один окисел — гидрат окиси железа.

При окислении металлического железа кислородом воздуха вначале образуется желтый гидрат окиси железа очень светлого, хотя и не очень яркого цвета, но через несколько часов осадок начинает сильно темнеть и принимать коричневый оттенок, что является следствием укрупнения размеров частиц. Ухудшение цвета и дисперсности продолжается в течение всего процесса, вследствие чего этим методом не удается получить гидрат окиси железа, пригодный для применения в качестве пигмента.

Исследования показали, что введение в реакционную среду некоторых добавок значительно улучшает цвет образующегося гидрата окиси железа и сильно замедляет его потемнение и укрупнение частиц. В качестве таких добавок можно применять специально приготовленные гидраты окиси железа, которые служат зародышами и направляют реакцию окисления металлического железа в сторону образования устойчивых гидратов окиси железа чистого и яркого цвета [64].

Некоторые исследователи делали попытки ускорить процесс окисления металлического железа кислородом воздуха, применяя для этой цели давление, но это пока не дало положительных результатов.

При окислении металлического железа ароматическими нитросоединениями или кислородом воздуха состав электролитов, находящихся в растворе, не изменяется, так как соли закиси железа ароматическими нитросоединениями не окисляются, а кислородом воздуха окисляются очень медленно. При применении в качестве окислителя бертолетовой соли последняя очень энергично реагирует при температуре 70—80° с нейтральными солями закиси железа [66]. Эта реакция сильно осложняет процесс окисления металлического железа и обычно приводит к получению пигмента низкого качества.

Технологический процесс

Окисление металлического железа ароматическими нитросоединениями

Технологический процесс получения желтой окиси железа окислением металлического железа нитробензолом состоит из следующих операций:

1) восстановление нитробензола в анилин и окисление при этом металлического железа;

2) отделение гидрата окиси железа от анилина и металлического железа;

3) освобождение пигмента от примесей, его промывка, фильтрация и сушка.

Технологический процесс получения анилина подробно описан в руководствах по синтезу органических красителей и промежуточных продуктов, поэтому здесь он приводится лишь в схематическом виде.

В качестве сырья применяют нитробензол, металлическое железо, хлористый алюминий и соляную кислоту.

В качестве металлического железа употребляют преимущественно чугунную и реже стальную стружку. Чугунная стружка очень легко поддается дроблению и размолу, но она содержит примеси углерода, марганца и др., которые, оставаясь в пигменте, несколько загрязняют его. Эти примеси, кроме того, оказывают некоторое влияние на ход процесса окисления металлического железа [61], вследствие чего при применении чугунных стружек пигмент получается более тусклого цвета. Поэтому для получения высших сортов желтой окиси железа используют стальную стружку.

Для регулирования скорости процесса восстановления нитробензола и окисления железа, а также качества получаемого пигмента, необходимо иметь стружку с различной степенью измельчения.

После измельчения стружку подвергают очистке для удаления из нее механических примесей: пыли, ржавчины, болтов, гаек и т. д. Наилучшим методом очистки является просеивание и магнитная сепарация.

Восстановление нитробензола в анилин производят в редукторах большой емкости (~ 20 *м*^{3}), выложенных кислотоупорными плитками и снабженных мощными мешалками и обратным холодильником (рис. 128). Для восстановления нитробензола и окисления металлического железа в желтый гидрат окиси железа в редуктор загружают воду и раствор хлористого алюминия, после чего острым паром доводят раствор до кипения.

После закипания раствора подачу пара прекращают и загружают частями нитробензол и стружку. Загрузку стружки производят из бункера, установленного над загрузочной воронкой редуктора. Температура кипения в это время поддерживается за счет экзотермичности реакции. Чтобы предупредить слишком бурное течение реакции, стружку следует вводить не сразу, а постепенно. Последнюю загрузку стружки производят после подачи всего нитробензола. Скоростью подачи стружки, а также степенью ее измельчения регулируют скорость реакции.

Когда реакция начинает замедляться (о чем судят по уменьшению количества обратного конденсата), вновь подают пар и, нагревая раствор, доводят реакцию до конца. К концу восстановления конденсат, за которым наблюдают в смотровое стекло на обратной линии, принимает вид белой эмульсии. В это время через пробный кран отбирают пробу и, убедившись в отсутствии в ней нитробензола, прекращают подачу пара. Затем реакционную массу продувают воздухом до ее охлаждения (80—90°), после чего дают

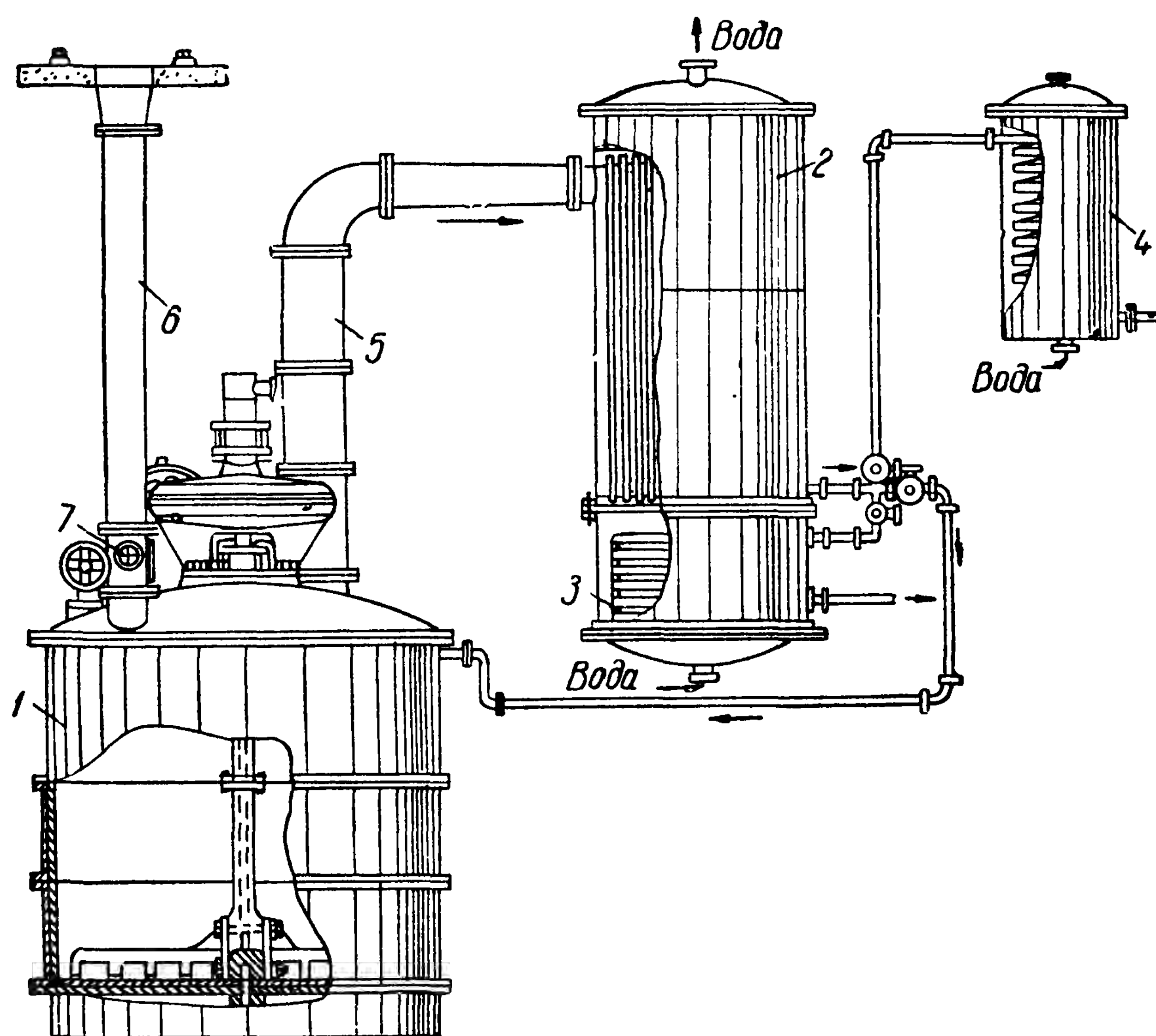


Рис. 128. Схема установки для получения анилина восстановлением нитробензола:

1 — редуктор; *2* — трубчатый холодильник; *3* — змеевиковый холодильник; *4* — холодильник для легких углеводородов; *5* — отводная труба; *6* — труба для загрузки железных стружек; *7* — задвижка.

ей отстояться в течение нескольких часов. За это время образовавшийся анилин всплывает на поверхность, остаток непрореагировавшего железа осаждается на дно, а пигмент остается в суспендированном состоянии в маточном растворе. Верхний слой, содержащий ~60% анилина, сливают сифоном и направляют в отстойник. Остальной анилин, оставшийся в маточном растворе и осадке, отгоняют с водяным паром. Отгонку производят до тех пор, пока содержание анилина в конденсате не станет ниже 0,2—0,3%.

Для примера в табл. 62 даны условия восстановления нитробензола с получением желтой окиси железа различных сортов.

Скорость добавления нитробензола в сортах 2—4 составляет 0,8—0,9, а чугунной стружки 0,6—0,7 *т/час*; в сорте 1 скорость

ТАБЛИЦА 62

Сырье	Сорта желтой окиси железа			
	1	2	3	4
Нитробензол, *кг*	5000	4500	4500	4500
Железные стружки (крупные), *кг*	5300	4300	4300	4300
Вода, *л*	1980	1073	1073	1073
Раствор $AlCl_3$, *л*	1763	1634	903	516
HCl (100%), *кг*	26	26	26	26
Длительность процесса, часы	10—12	5,5	5,5	5,5

Примечание. Хлористый алюминий применяется в виде раствора с содержанием ~ 35% $AlCl_3$, уд. веса 1,27.

примерно в два раза меньшая. После отгонки анилина взвесь пигмента перекачивают в конический отстойник большой емкости (50—60 *м*^{3}), разбавляют водой до удельного веса 1,075 и дают осесть металлическому железу, которое собирается на выступах отстойника, откуда его затем удаляют. Осадок промывают 2—3 раза декантацией и направляют для окончательной промывки (до содержания ионов Cl^- 0,01—0,2%), которая может производиться в аппаратах разного типа. При большом масштабе производства применяют установленные последовательно сгустители Дорра. Промываемый материал поступает из одного сгустителя в другой.

До поступления в первый сгуститель пигмент подвергается классификации в классификаторе реечного типа, где осаждаются грубые частицы, направляемые затем в отдельный сборник. Слив из классификатора, содержащий тонкую фракцию пигмента, поступает в первый по ходу промывки сгуститель.

Промывка и оседание пигмента ускоряются путем применения горячей воды. Оседание ускоряется также путем добавления коагулянта, например ацетата натрия. Сгущенную пульпу пигмента после последней промывки отделяют от жидкости на барабанных вакуум-фильтрах; полученную пасту с влажностью 40—50% подают в сушилки.

Сушка может проводиться в сушилках разного типа, часто для этой цели применяют вращающиеся сушильные барабаны, обогреваемые газом. Сушка производится прямотоком: температура топочных газов в начале сушилки 450—500°, а у выхода продукта 160—180°. Установлено, что оптимальной температурой сушки является 140—160°, так как при этом устраняется зеленоватый оттенок пигмента и он становится чище и ярче. Газы, выходящие из сушилки, уносят с собой ~5% пигмента, который улавливается в электрофильтрах.

Высушенный пигмент пропускают через дезинтегратор, работающий в замкнутом цикле с сепаратором.

Желтая окись железа применяется также для производства красной окиси железа путем ее прокаливания. Обычно для этих целей вырабатывают специальные сорта желтого пигмента.

Ниже (табл. 63) приведена рецептура, применяемая для получения этих сортов.

ТАБЛИЦА 63

Сырье	Сорта желтой окиси железа		
	1	2	3
Вода, *л*	2540	1980	3300
Раствор $AlCl_3$, *л*	2580	1763	860
Нитробензол, *кг*	4000	4000	4000
Железные стружки, *кг*	5300	5300	5300
Длительность процесса, часы	10—12	10—12	10—12

На рис. 129 приведена технологическая схема получения желтой окиси железа при восстановлении нитробензола в анилин.

Окисление металлического железа кислородом воздуха

Технологический процесс получения желтой окиси железа окислением металлического железа кислородом воздуха состоит из следующих операций:

1) приготовление раствора железного купороса;

2) приготовление раствора соды или щелочи (аммиака, едкого натра или извести);

3) приготовление зародыша;

4) окисление металлического железа;

5) промывка осадка, его фильтрация и сушка.

Аппаратура для получения желтой окиси окислением железа кислородом воздуха состоит из реактора, баков для растворения железного купороса и приготовления зародышей, баков для промывки, фильтров, сушилки и мельницы.

Для получения пигмента применяют реакторы разных размеров — от 25—30 *м*³ до 150 *м*³. Обычно реакторы изготовляют из стали с футеровкой кислотоупорным материалом. Реактор разделяется решеткой на две зоны: над решеткой в цилиндрической части помещается металлическое железо, в нижней части (конической), под решеткой, находится нагревательное устройство для глухого и острого пара (змеевик и барботер), а также воздушный барботер.

В некоторых случаях в нижней части реактора устанавливают мешалку. Высота слоя железа составляет примерно 0,6 высоты цилиндрической части реактора.

Характер железных отходов, применяемых для получения пигмента, зависит от размера реактора. При применении очень боль-

ших реакторов (башен) железо загружают в них в виде крупного лома, преимущественно обрезков труб. При использовании небольших реакторов в них загружают мелкие железные отходы, которые помещают в сетку, погруженную в реактор.

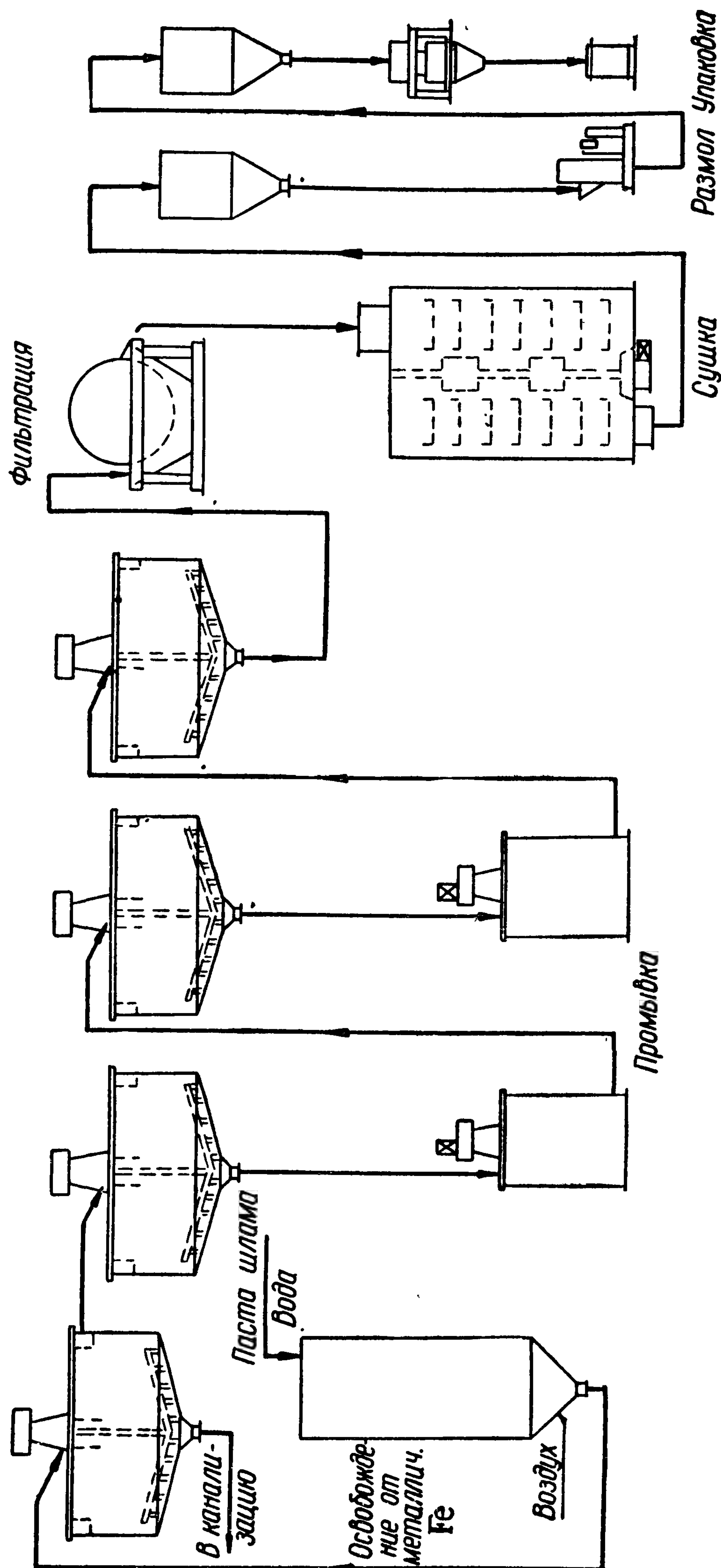


Рис. 129. Схема получения желтой окиси железа при восстановлении нитробензола.

В качестве железного сырья можно применять отходы жести тарных цехов, состоящие из стали марки Ст. 3. Эти отходы имеют сильно развитую поверхность, благодаря чему ускоряется процесс окисления.

Зародыш готовится обработкой железного купороса раствором извести, едкого натра, аммиака или соды с последующим окислением воздухом или бертолетовой солью. Зародыш готовится или в отдельном баке, после чего направляется в реактор, или в самом реакторе, куда загружают раствор железного купороса, а затем основание (NH_3, Na_2CO_3 и др.). Выделившийся осадок окисляют воздухом, после чего добавляют металлическое железо и продолжают окисление.

Изготовление зародышей является одной из важнейших, определяющих операций. Окисление зародыша производится при температурах 20—50°. По некоторым данным, чем ниже температура окисления зародыша, тем светлее цвет получаемого пигмента. Так, при 20° получается зародыш для светлого пигмента, при 30° — для среднего, а при 40—50° — для темного.

Зародыш берется в таком количестве, чтобы его содержание в готовом пигменте было примерно 10%.

Обычный ход процесса следующий: загружают в реактор металлическое железо, добавляют раствор железного купороса концентрацией примерно 60—100 *г/л* (по некоторым данным концентрация может быть снижена до 20—30 *г/л*), вводят суспензию зародыша, нагревают раствор до 60—70°, после чего через воздушную трубу пропускают воздух в количестве 100—150 $м^3/час$.

Окисление металлического железа начинается сразу и протекает с почти постоянной скоростью. Количество пигмента, получаемого в единицу времени, т. е. скорость образования пигмента, зависит в основном от величины поверхности металлического железа: чем она больше, тем больше выход готового пигмента. Реакционная масса, имеющая вначале блекло-желтый или светло-коричневый цвет (свойственный зародышу), постепенно принимает насыщенную яркую окраску, обычную для желтой окиси железа. Изменение цвета связано с увеличением во время окисления размера частиц (рис. 130).

pH раствора в процессе окисления изменяется от величины 5,2, характерной для $FeSO_4$, до 2,9—3,0. Повышение кислотности реакционной среды происходит в результате окисления при продувке воздуха части (небольшой) соли закиси железа в соль окиси, которая затем при нагревании подвергается гидролизу на кислоту и основную соль железа.

Кислотность среды в определенной степени характеризует скорость окисления и качество получаемого пигмента, поэтому необходимо поддерживать постоянное значение pH: регулирование pH производится изменением скорости подаваемого воздуха.

Основные соли железа, образующиеся при гидролизе соли окиси железа, выпадают в осадок и ухудшают качество пигмента. Обычно содержание основных солей небольшое, примерно 1,0—1,5%, считая на SO_3. При недостаточном количестве железа в реакторе или при недостаточно тесном контакте между раствором и железом

окисление соли закиси железа в соль окиси происходит более интенсивно, в связи с чем количество основных солей в пигменте возрастает до 2,5—4,0%, считая на SO_3.

Рискин, Великославинская и Ерохина показали, что при наличии в реакционной среде солей щелочных металлов основные соли железа выделяются в виде весьма устойчивых двойных солей.

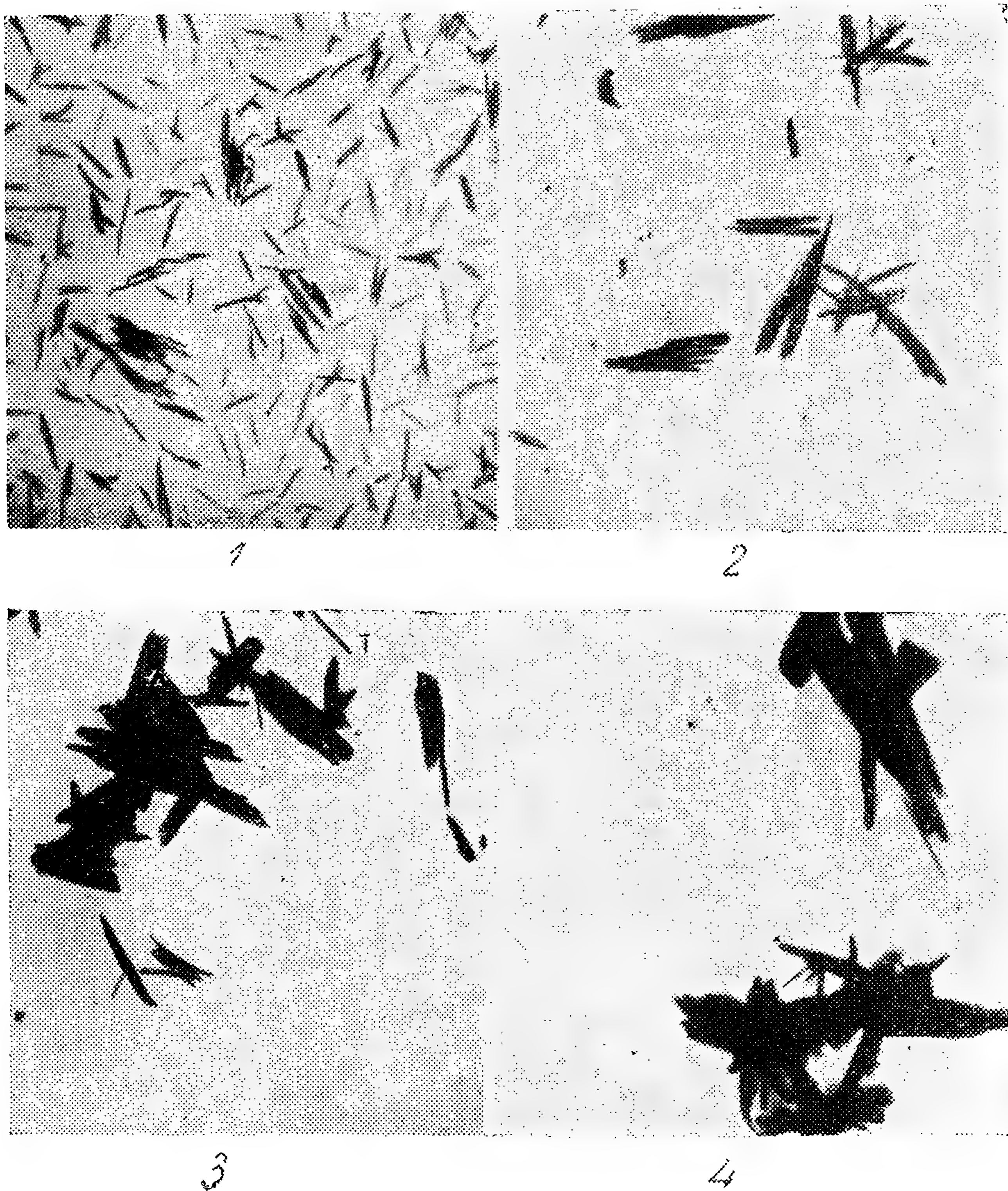


Рис. 130. Рост частиц в процессе образования желтой окиси железа при окислении металлического железа (× 11000):

1 — частицы в начале процесса; *2* — частицы в середине процесса; *3* — дальнейший рост частиц; *4* — частицы в конце процесса.

Цвет пигмента варьируется глубиной реакции, которая зависит от длительности окисления и характеризуется концентрацией пигмента в суспензии.

При получении светлых пигментов процесс окисления заканчивают при содержании в растворе твердого вещества ~140 *г/л*, а при получении темных ~200 *г/л*. При более длительном окислении и увеличении концентрации пигмента в суспензии выше

200 *г/л* реакционная масса начинает темнеть и качество пигмента ухудшается. Иногда для получения пигмента более темного оттенка процесс окисления продолжают и после начала потемнения.

Общая длительность процесса окисления колеблется в очень широких пределах — от 2 до 15 суток, в зависимости от величины поверхности металлического железа; определенное влияние оказывают также количество воздуха, температура и некоторые другие факторы. При применении обрезков жести длительность процесса достигает 2—3 суток.

После окончания процесса окисления суспензию пигмента в маточном растворе сливают в сборник через ловушку, служащую для отделения непрореагировавшего металлического железа, грубых частиц и посторонних примесей. Из сборника реакционную массу направляют на фильтр для отделения пигмента от маточного раствора, состоящего из железного купороса, который собирают в отдельный бак.

Осадок промывают до исчезновения в промывных водах солей железа, затем его сушат, дезагрегируют и упаковывают.

Промывку производят репульпацией с фильтрованием на барабанных вакуум-фильтрах. Обычно для достижения нужной степени отмывки от солей достаточно 3—4 репульпаций. Производительность барабанного вакуум-фильтра при промывке пигмента составляет 30—35 *кг · час/м*^{2}, считая на сухой пигмент, при концентрации поступающей суспензии 130—140 *г/л*.

Для сушки пигмента можно применять сушилки различных типов: вальцово-ленточные, вакуум-сушилки типа Венулет и др. Распространенным типом сушилки для мощных производств является турбинно-полочная сушилка непрерывного действия с формующим питателем.

В качестве теплоносителя может применяться пар или воздух, который подогревается до необходимой температуры в специальном рекуператоре, обогреваемом топочными газами.

Отработанный железный купорос, получаемый после отделения пигмента, возвращают в производство. Для пополнения убыли купороса, увлекаемого пигментом и осаждаемого в виде основных солей, к нему добавляют необходимое количество свежего раствора.

Схема производства желтого железоокисного пигмента приведена на рис. 131.

Обрезки жести после промывки в аппарате *3* в слабом растворе серной кислоты и воде с помощью электромагнитного крана *2* загружаются в реактор *24* для получения железоокисного пигмента. Туда же загружается раствор железного купороса, свежий и отработанный, а также зародыши, приготовленные в аппарате *22*.

Необходимый для реакции воздух подается в конусную часть реактора, причем количество его регулируется автоматически в зависимости от pH раствора, который должен быть около 2,9—3,0. Нагрев реакционной смеси производится глухим и острым паром,

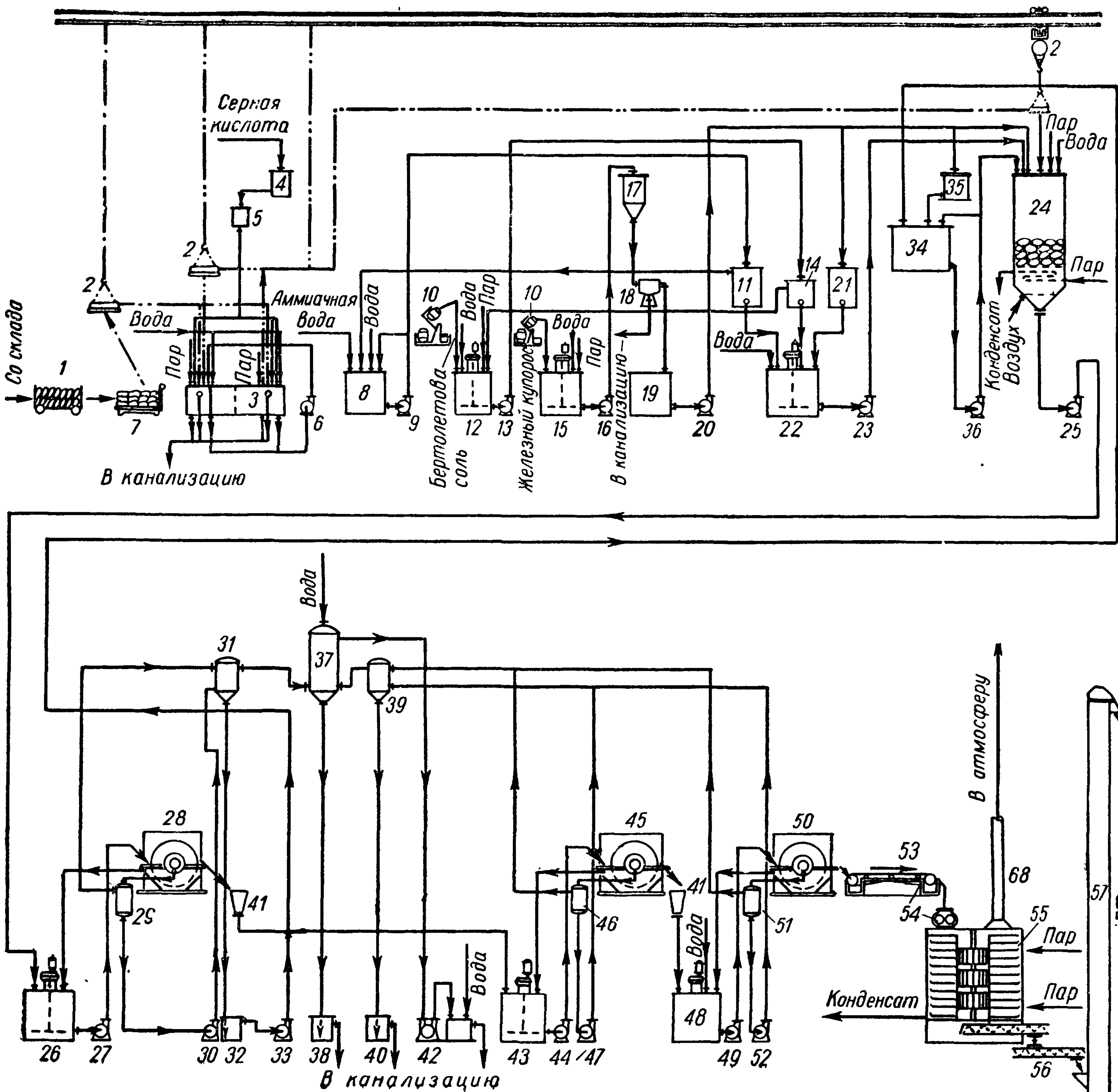


Рис. 131. Схема получения желтого железоокисного пигмента:

1 — вагонетка; *2* — мостовой электромагнитный кран; *3* — аппарат для промывки железа; *4* — приемник для серной кислоты; *5* — мерник для серной кислоты; *6, 9, 13, 16, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 36, 44, 47, 49, 52* — центробежные насосы; *7* — вагонеточные весы; *8* — бак для разбавления аммиачной воды; *10* — опрокидыватель бочек; *11* — мерник для аммиачной воды; *12* — аппарат для растворения бертолетовой соли; *14* — мерник для раствора бертолетовой соли; *15* — аппарат для растворения железного купороса; *17* — напорный бак; *18* — рамный погружной фильтр; *19* — сборник раствора железного купороса; *21* — мерник для раствора железного купороса; *22* — аппарат для приготовления зародышей; *24* — реактор; *26* — сборник суспензии; *28, 45, 50* — барабанные вакуум-фильтры; *29, 46, 51* — вакуум-котлы; *31, 39* — вакуум-сепараторы; *32, 38, 40* — гидравлические затворы; *34* — сборник раствора оборотного железного купороса; *35* — мерник для свежего раствора железного купороса; *37* — барометрический конденсатор; *41* — воронка к вакуум-фильтру; *42* — вакуум-насос; *43, 48* — репульпаторы; *53* — ленточный транспортер; *54* — питатель планетарной мешалки; *55* — турбинная полочная сушилка; *56, 62* — шнеки; *57, 61* — элеваторы; *58, 63, 65* — бункеры; *59* — ячейковый питатель; *60* — дезинтегратор; *64* — полуавтоматические порционные весы; *66* — скид; *67* — электропогрузчик; *68* — выхлопная труба.

количество которого регулируется в зависимости от температуры, поддерживаемой в пределах 65—75°. После достижения определенной концентрации суспензия железоокисного пигмента выгружается из реактора *24* в сборник *26*. Оттуда она непрерывно перекачивается центробежным насосом *27* на барабанный вакуум-фильтр *28*, где происходит отделение железоокисного пигмента от раствора железного купороса. Последний поступает в сборник *34* для повторного использования. Паста железоокисного пигмента после первого вакуум-фильтра *28* репульпируется и центробежным насосом *44* перекачивается непрерывно из репульпатора *43* на следующий фильтр *45* и т. д. Промывка пигмента репульпацией проходит несколько ступеней. Промывные воды сбрасываются в канализацию через барометрическую систему, состоящую из вакуум-котлов *46*, *51*, сепаратора фильтрата *39*, барометрического конденсатора *37* и гидравлических затворов *38*, *40*.

С последнего вакуум-фильтра *50* паста пигмента непрерывно подается ленточным транспортером *53* в формующий питатель *54* турбинной полочной сушилки *55*, обогреваемой паром или продуктами сгорания генераторного газа. Высушенный пигмент транспортируется системой шнеков и элеваторов на размол, который производится дезинтегратором *60*. Упаковка в тару — бумажные мешки — производится с помощью полуавтоматических порционных весов *64*. Готовая продукция транспортируется на склад с помощью электропогрузчика *67*.

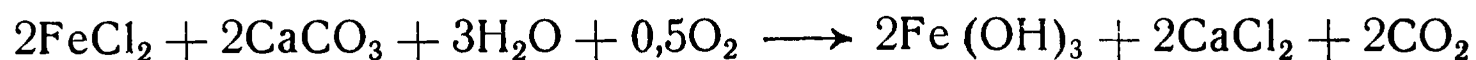
Другие методы получения желтых железоокисных пигментов (желтый марс)

Желтый марс можно получать различными методами. Ниже описаны некоторые из наиболее употребительных.

Окисление хлористого железа воздухом в присутствии углекислого кальция. Пигмент, получаемый по этому методу, обладает очень красивым бархатистым желтым цветом и высокой стойкостью к действию света и щелочей. Его применяют преимущественно для фасадных известковых накрасок; для масляных работ он непригоден из-за большой маслоемкости, плохой укрывистости и недостаточной стойкости (в масляных накрасках) по отношению к атмосферным воздействиям.

Этот гидрат окиси железа является веществом аморфным, чем объясняются его низкие пигментные свойства и активность в связующих, особенно в масляных.

Реакция получения желтого марса может быть представлена уравнением:



$$2FeCl_2 + 2CaCO_3 + 3H_2O + 0{,}5O_2 \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + 2CaCl_2 + 2CO_2$$

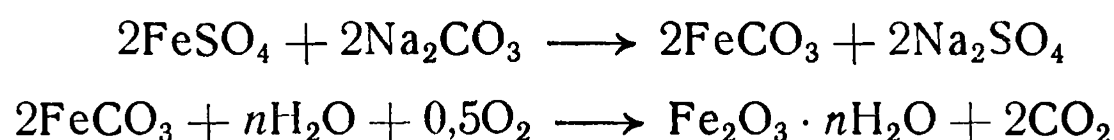
Условия реакции оказывают большое влияние на качество получаемого пигмента. Для пигмента хорошего цвета углекислый

кальций следует вводить в реакцию в избытке против рассчитанного количества, растворы должны быть сильно разбавленными и нагретыми не выше 20°. Окисление следует производить при температуре не выше 10—15°. При такой температуре окисление протекает медленно. Иногда к раствору $FeCl_2$ добавляют небольшое количество (3—6%) $NaNO_2$ или $ZnCl_2$, роль которых заключается в ускорении процесса окисления.

Для получения желтого марса по этому методу в деревянном баке (реакторе) приготовляют раствор хлористого железа, содержащий 50—100 *г/л* $FeCl_2$, добавляют к нему мел (100—120% от веса $FeCl_2$), а затем через всю массу пропускают при размешивании ток воздуха до полного осаждения железа и окисления его в гидрат окиси. Осадок образовавшегося желтого марса отмывают от водорастворимых солей, фильтруют и сушат.

Промывку пигмента можно производить декантацией или на фильтрпрессах, так как желтый марс хорошо отстаивается и фильтруется. Сушку следует проводить, во избежание изменения оттенка, при температуре не выше 80°.

Окисление углекислого железа воздухом или бертолетовой солью. По этому методу желтый марс получают взаимодействием железного купороса и соды с последующим окислением углекислого железа воздухом или бертолетовой солью:



$$2FeSO_4 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 2FeCO_3 + 2Na_2SO_4$$

$$2FeCO_3 + nH_2O + 0{,}5O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 2CO_2$$

Для получения пигмента в реактор сливают при перемешивании 10% растворы железного купороса и соды. В результате реакции между ними выпадает светло-зеленый осадок углекислого железа, который затем окисляют воздухом при 20—25° или раствором бертолетовой соли при 50—60°. Окисление воздухом продолжается примерно 10—12 час., бертолетовой солью — 3—4 часа. Сначала окисление протекает очень быстро, а затем сильно замедляется. Процесс окисления может быть закончен при наличии в осадке до 5—6% закисной соли железа, так как во время высушивания его происходит доокисление закисных солей железа.

Повышение температуры окисления сильно ухудшает цвет пигмента. Так, при 70—80° образуются черные или черно-бурые продукты.

Желтый марс, изготовленный по этому методу, обладает коричневым оттенком и не отличается яркостью и бархатистостью, свойственными пигменту, полученному взаимодействием хлористого железа с мелом, но обладает большей укрывистостью, меньшей маслоемкостью, не активен в связующих и может найти некоторое применение для производства масляных красок. Он обладает также хорошей лессирующей способностью, что дает возможность применять этот пигмент для изготовления художественных красок.

Желтый марс, полученный окислением бертолетовой солью, обладает более чистым цветом, чем полученный окислением воздухом.

Условия приготовления желтого марса (температура реакции осаждения и окисления, избыток соды или железного купороса, порядок сливания растворов и др.) оказывают большое влияние на цвет осадка и его состав. Количество гидратной воды в осадке может колебаться в пределах 12—18%, что примерно соответствует содержанию 1—2 моля H_2O на 1 моль Fe_2O_3. Так, при окислении бертолетовой солью наилучшие результаты получаются при добавлении к раствору железного купороса раствора, содержащего одновременно и соду и бертолетову соль. Обратный порядок, а тем более окисление предварительно осажденного углекислого железа приводят к худшим результатам. Пигмент наиболее чистого цвета получается при окислении свежеосажденного углекислого железа.

Иногда к раствору железного купороса добавляют раствор сернокислого алюминия или алюмо-калиевых квасцов; после добавления соды углекислую соль железа окисляют воздухом в присутствии образовавшегося гидрата окиси алюминия. Полученный таким способом пигмент применяют исключительно для производства художественных красок.

В табл. 64 приведен в качестве примера химический состав (в %) нескольких образцов желтых железоокисных пигментов.

ТАБЛИЦА 64

Состав	№ 1	№ 2	№ 3	Желтый марс
Fe_2O_3	85,7	84,6	82,2	36
Al_2O_3	0,4	2,2	4,4	—
FeO	0,8	1,1	1,3	0,94
SO_3	1,7	1,7	0,7	—
Потери при прокаливании (H_2O)	12,9	12,6	11,8	CO_2 — 22,4 H_2O — 5,5
Водорастворимые соли	0,7	0,8	0,7	—
CaO	—	—	—	28,7

КРАСНЫЕ ЖЕЛЕЗООКИСНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Группа красных железоокисных пигментов объединяет ряд пигментов, обладающих оттенками от оранжево-красного до фиолетово-красного и состоящих в основном из окиси железа.

Окись железа Fe_2O_3 существует в двух кристаллических модификациях: гематита — гексагональной системы и маггемита — кубической системы. В качестве пигментов применяется главным образом окись железа гексагональной системы. Различие оттенков этих пигментов обусловлено только физическим состоянием частиц,

поэтому все они объединяются в одну группу — группу *красной окиси железа.*

К красным железоокисным пигментам относятся также некоторые пигменты, отличающиеся от красной окиси железа не только цветом, но и малярно-техническими свойствами. Эти пигменты, известные под названием *красные марсы,* содержат в своем составе примеси и получаются особым методом; так как в настоящее время красные марсы почти не имеют практического значения, они будут описаны очень кратко.

Состав, свойства и области применения

Красная окись железа по химическому составу представляет собой чистую окись железа.

Оттенок красной окиси железа, в зависимости от условий ее получения, может колебаться от оранжево-красного до синеватого и даже фиолетово-красного.

Свойства красной окиси железа находятся в зависимости от ее оттенка: уд. вес светлых оттенков составляет 4,8, темных 4,9—5,0, маслоемкость соответственно 48 и 22, насыпной вес 500—740 *г/л.*

Размер частиц красной окиси железа возрастает с переходом от светлых оттенков к темным и колеблется в пределах 0,1—0,8 μ. Размер частиц и агрегатов под микроскопом составляет: 0,35—0,45 μ для светлых оттенков, 0,50—0,70 μ для средних, 1,0—1,5 μ для темных и 2,5 μ для пурпурных. Форма частиц светлых оттенков пластинчатая, темных — зернистая.

Удельная поверхность красной окиси железа при определении методом адсорбции азота колеблется в пределах 7,51—8,18 $м^2/г$, методом адсорбции бутана 5,8—6,85 $м^2/г$, методом воздухопроницаемости 4,2—4,8 $м^2/г$.

Красная окись железа очень устойчива к действию солнечного света, атмосферных влияний, щелочей и слабых кислот; в крепкой серной кислоте она растворяется только при нагревании. Укрывистость красной окиси железа составляет 4—5 $г/м^2$, т. е. превосходит укрывистость всех пигментов, кроме сажи; интенсивность ее также значительна.

Красную окись железа широко применяют для производства самых разнообразных красок и эмалей.

Химические основы процесса

Красную окись железа можно получить двумя методами: прокаливанием сернокислого железа (железного купороса) или различных железосодержащих отходов при 700—800° и прокаливанием осажденного гидрата окиси железа или осажденной закись-окиси железа при 600—700°.

Получение красной окиси железа по первому методу основано на способности железного купороса разлагаться при температурах

выше 650° на окись железа и газообразные окислы серы:

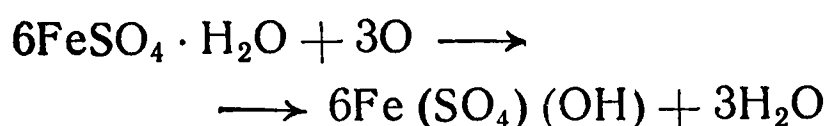


$$2FeSO_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

На рис. 132 приведена температурная кривая обезвоживания и разложения железного купороса.

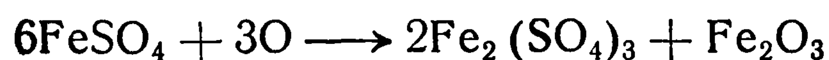
В действительности процессы, происходящие при прокаливании железного купороса, более сложны, так как при этом имеет место также окисление соли закиси железа в основную и среднюю соли окиси железа, в результате чего разложению подвергается не только закисная соль $FeSO_4$, но и окисная $Fe_2(SO_4)_3$.

Образование основной соли окиси железа происходит при сравнительно низких температурах (~100°) за счет окисления моногидрата $FeSO_4 \cdot H_2O$:



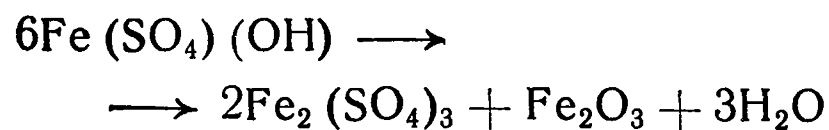
$$6FeSO_4 \cdot H_2O + 3O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 6Fe(SO_4)(OH) + 3H_2O$$

Начиная с 425°, идет, постепенно ускоряясь, окисление безводной соли $FeSO_4$ в соль окиси железа:



$$6FeSO_4 + 3O \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3$$

На этот процесс при 500° накладывается реакция дегидратации основной соли:



$$6Fe(SO_4)(OH) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3 + 3H_2O$$

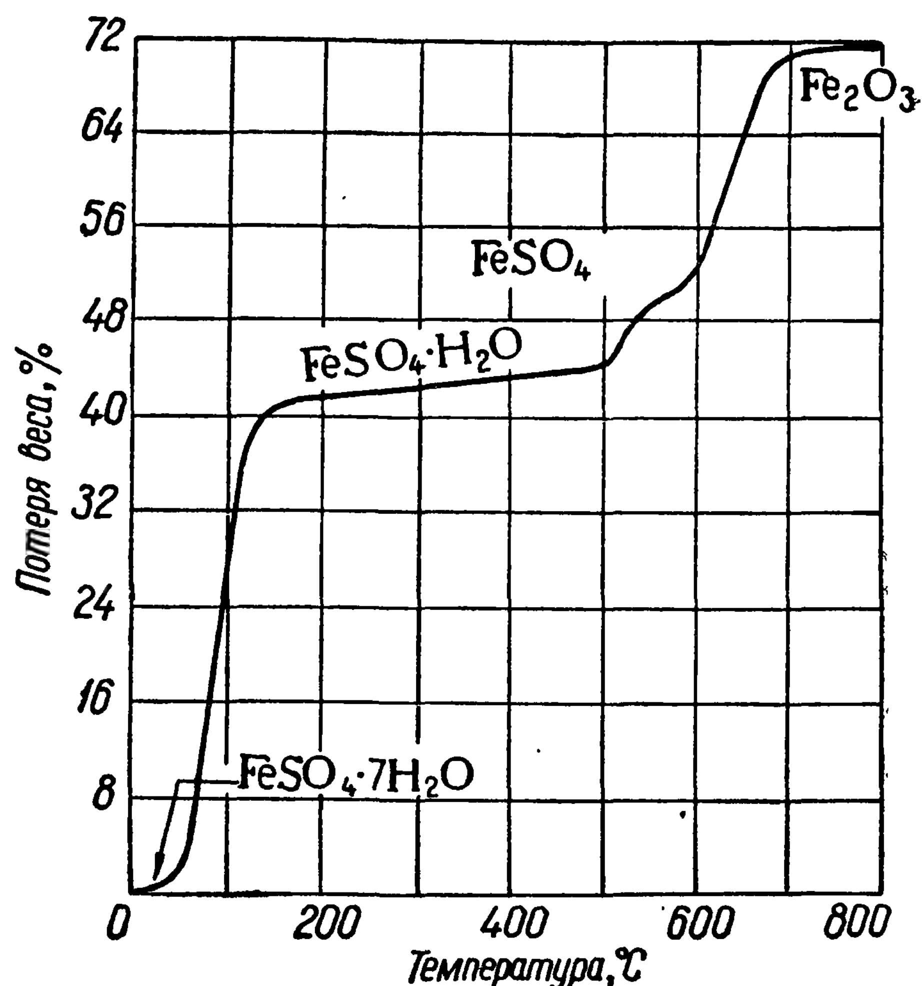


Рис. 132. Температурная кривая обезвоживания и разложения семиводного железного купороса.

В практических условиях температура разложения железного купороса составляет 680—700°. При более низких температурах, например 500—600°, разложение идет не до конца (примерно на 30—60%), причем получаются продукты, окрашенные в коричнево-красный цвет и содержащие значительные количества основных сернокислых солей типа $Fe_2O_3 \cdot mSO_3 \cdot nH_2O$. Эти соединения в результате гидролиза выделяют серную кислоту и поэтому сильно ухудшают антикоррозионные свойства пигмента.

По данным Качалова [67], при нагревании железного купороса до 200° его кристаллическая решетка не изменяется; при более высокой температуре в решетке происходят небольшие изменения. При 450° на рентгенограмме появляются новые линии, а при 600° образуется решетка гематита; частицы гематита очень мелки и содержат остатки основных сернокислых солей. При 700° происходит полная диссоциация железного купороса и получается красная окись железа очень хорошего и яркого цвета, но процесс разложения

протекает медленно. При повышении температуры до 800—900° скорость разложения сильно возрастает (при 900° в три раза по сравнению со скоростью разложения при 700°), цвет окиси железа заметно ухудшается, приобретая грязновато-синеватый оттенок.

По данным Рискина, Нерославской и Пугачевой [68], цвет окиси железа становится менее чувствительным к действию высоких температур в присутствии небольшого количества (около 5%) окиси алюминия. Таким образом, окись железа постоянного светлого оттенка можно приготовить, добавляя к железному купоросу небольшое количество сернокислого алюминия и прокаливая смесь при 800°.

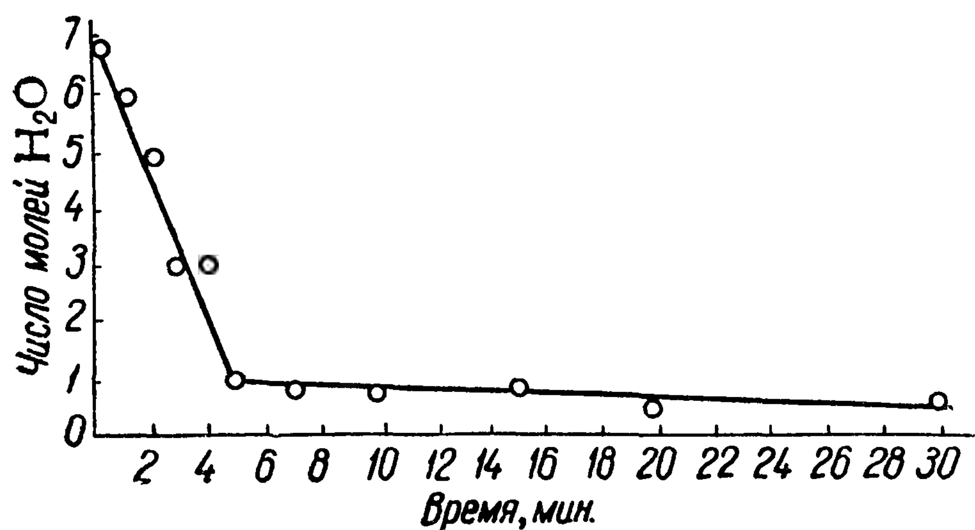


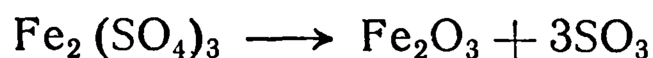
Рис. 133. Кривая обезвоживания семиводного железного купороса при нагревании до 200° в токе водорода.

Иногда для получения красной окиси железа более постоянного оттенка сокращают продолжительность или понижают температуру прокаливания железного купороса. В этих условиях значительное количество железного купороса не разлагается и теряется при промывке, но образующийся пигмент обладает более светлым и чистым оттенком.

При получении красной окиси железа прокаливанием кристаллического железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ обычно получается пигмент, содержащий большое количество крупных спекшихся частиц. Наличие таких частиц объясняется растворением $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при нагревании в кристаллизационной воде, которая быстро испаряется при высокой температуре, оставляя железный купорос в виде твердой спекшейся массы. Последняя и служит причиной появления в пигменте спекшихся частиц. Предупредить их образование можно предварительным обезвоживанием железного купороса, которое может происходить даже при комнатной температуре, хотя и очень медленно. Повышение температуры сильно ускоряет процесс: при 60° скорость обезвоживания становится достаточно заметной, а при 100° шесть молекул воды удаляются очень быстро. Последняя молекула удаляется с большим трудом и только при нагревании примерно до 450—550°. Практически обезвоживание железного купороса следует ограничивать получением моногидрата $FeSO_4 \cdot H_2O$, содержащего 10,6% H_2O (рис. 133).

Для получения красной окиси железа применяют также сернокислую соль окиси железа, которую получают обработкой богатых железных руд серной кислотой с последующим высушиванием и

прокаливанием [69]. Сернокислая соль окиси железа $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ при 100° теряет половинное количество воды, при 180° полностью обезвоживается, а при 780—800° разлагается:



$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$$

Получение окиси железа прокаливанием осажденного гидрата окиси железа основано на способности его легко диссоциировать при повышенной температуре:

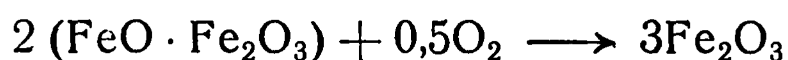


$$Fe_2O_3 \cdot nH_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + nH_2O$$

Гидрат окиси железа диссоциирует почти полностью при 300°, но образующаяся при этой температуре окись железа не обладает нужными пигментными свойствами. Она приобретает эти свойства только в результате прокаливания гидрата окиси железа при 600—700°.

Красную окись железа удовлетворительного цвета можно получить также прокаливанием углекислого железа без перевода его в гидрат окиси железа.

Красная окись железа образуется, кроме того, при прокаливании закись-окиси железа Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$. Окисление закись-окиси железа в окись железа происходит при сравнительно низких температурах (275—300°) и протекает по реакции:



$$2(FeO \cdot Fe_2O_3) + 0{,}5O_2 \longrightarrow 3Fe_2O_3$$

Однако в этом случае, так же как и при прокаливании гидрата окиси железа, пигмент хорошего цвета получается в результате прокаливания осадка только при температуре выше 500° (при 600—700°).

Черная окись железа (закись-окись) образуется в больших количествах в качестве побочного продукта при производстве анилина, поэтому применение ее для получения красной окиси железа представляет практический интерес.

По литературным данным, красную окись железа можно получить также прокаливанием смеси сухого железного купороса с содой. Для получения такой смеси железный купорос смешивают с содой в шаровых мельницах или на бегунах и полученную окись прокаливают при 600—700°. После прокаливания массу промывают для удаления водорастворимых солей, фильтруют и сушат.

Оттенок красной окиси железа зависит преимущественно от температуры прокаливания, но определенное влияние оказывает также и исходное соединение железа. Так, в результате прокаливания при одинаковой температуре железного купороса, гидрата окиси железа и закись-окиси железа получаются пигменты различного оттенка [68]. Оттенок обычных сортов красной окиси железа колеблется от желтовато-красного до синевато-красного. Для получения пигментов фиолетового оттенка необходимо вести прокаливание при температуре около 900° и добавлять к железному

купоросу перед прокаливанием небольшое количество (2—4%) поваренной соли. Полученный в этих условиях пигмент обычно называют *фиолетовой окисью железа.* В концентрированной соляной кислоте он растворяется даже при длительном кипячении только частично; нерастворимый остаток составляет обычно около 30%.

Красная окись железа обладает очень высокой укрывистостью, доходящей до 4—5 *г/м²*, но ее можно получать и в виде лессирующего пигмента, известного под названием *красный марс.*

Красный марс обладает глубоким бархатисто-красным цветом, невысокой укрывистостью (25—30 *г/м²*) и сильной лессирующей способностью в тонком слое. Его получают прокаливанием при 300—400° желтого марса, приготовленного взаимодействием хлористого железа с мелом (стр. 437). Температура прокаливания свыше 400° приводит к образованию красной окиси железа. Цвет красного марса зависит от цвета исходного желтого марса и от температуры прокаливания. Чем светлее и чище цвет желтого марса, тем ярче и чище цвет красного марса; чем ниже температура прокаливания (300—400°), тем его оттенок ближе к желтому. Красный марс может быть получен прокаливанием не только желтого марса, но и другого гидрата окиси железа, обладающего свойствами желтого марса, т. е. большой дисперсностью и сильно развитой поверхностью частиц. Кристаллическая структура окиси железа в красном марсе точно такая же, как и в красной окиси железа, т. е. гематитовая.

Технологический процесс

Красную окись железа получают следующими методами:

1) прокаливанием сернокислого железа;
2) прокаливанием гидрата окиси и окись-закиси железа;
3) классификацией колчеданных огарков;
4) сжиганием пентакарбонила железа.

Прокаливание сернокислого железа

Для получения красной окиси железа применяют преимущественно сернокислую соль закиси железа (железный купорос), значительно реже — сернокислую соль окиси железа. Железный купорос иногда прокаливают в смеси с мелом.

Прокаливание железного купороса. Технологический процесс получения красной окиси железа прокаливанием железного купороса состоит из следующих операций:

1) обезвоживание железного купороса;
2) прокаливание обезвоженного продукта;
3) промывка, мокрый размол с классификацией и сушка прокаленной окиси железа.

Процесс обезвоживания железного купороса заключается в нагревании его с целью удаления всей или части кристаллизационной воды. Данные о зависимости скорости обезвоживания от температуры, при которой протекает процесс, приведены на стр. 442.

Обезвоживание железного купороса при большом масштабе производства осуществляется во вращающихся барабанных печах, футерованных шамотным кирпичом. Железный купорос и продукты сгорания топлива движутся в противоположных направлениях (противоток). Температура газов у входа в печь составляет 500—550°, у выхода 200—250°.

Размер печи зависит от объема производства — часто применяют печи внутренним диаметром 1,5—2,0 *м* и длиной 14,0 *м*; производительность такой печи составляет ~2 *т/час* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. При внутреннем диаметре печи 3,0—3,2 *м* и длине 42 *м* производительность составляет до 7,0 *т/час* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Обезвоженный продукт содержит 1,0—1,5 моля воды на 1 моль сернокислого железа, т. е. имеет состав $FeSO_4 \cdot H_2O$—$FeSO_4 \cdot 1{,}5H_2O$.

Для предотвращения плавления железного купороса в кристаллизационной воде и образования настылей рекомендуется добавлять к семиводному железному купоросу обезвоженный купорос в таком количестве, чтобы общее содержание воды в смеси не превышало 4 молей на 1 моль $FeSO_4$. При этом операцию обезвоживания можно проводить при температуре 350—400°. Смешение обезвоженного и семиводного железного купороса производится в смесителе.

Обезвоженный железный купорос из печи с температурой 200—250° поступает на валковую дробилку с рифлениями глубиной 8—10 *мм*. Назначение этой дробилки — дробление крупных кусков и распределение обезвоженного продукта между двумя загрузочными воронками, из которых он направляется: а) в смеситель для смешения с семиводным продуктом и б) в печь для прокаливания.

Прокаливание также производится во вращающейся печи, работающей по принципу противотока; размеры печи примерно такие же, как и печи для обезвоживания. Время пребывания продукта в печи 2—3 часа, температура газов при входе 750—850°, при выходе 350—400°. Производительность печи при внутреннем диаметре 1,8—2,0 *м* и длине 20 *м* составляет ~5 *т/час* Fe_2O_3, а при внутреннем диаметре 3,0—3,2 *м* и длине 42 *м* — 1,5—2,0 *т/час* Fe_2O_3.

Как указывалось выше, температура прокаливания оказывает большое влияние на ход процесса. На практике железный купорос прокаливают при 700—725° для получения пигмента с желтоватым оттенком и при 775—825° для получения пигмента с синеватым оттенком.

Прокаленный продукт должен содержать определенное количество неразложившегося сернокислого железа (светлый продукт больше, чем темный). При попытках вести процесс в условиях

полного разложения получают темные продукты, непригодные к применению в качестве пигментов. Наличие сернокислого железа в прокаленном продукте определяет его кислотность, которая соответствует примерно 1,5—3,0%, считая на H_2SO_4.

По патентным данным [70], при добавлении к железному купоросу небольшого количества углеродистых веществ (уголь, кокс и др.) ускоряется его разложение, в связи с чем можно снизить температуру прокаливания и получать пигмент при полном разложении сернокислого железа без опасности пережога.

В последние годы для получения красной окиси железа прокаливанием железного купороса приобретают значение процессы в кипящем слое.

Как известно, кипящий слой образуется, когда через слой зернистого материала проходит поток газа со скоростью достаточно высокой, чтобы перевести частицы во взвешенное состояние и создать интенсивное турбулентное движение, напоминающее кипение жидкости. В таком состоянии зернистый материал становится легкоподвижным и ведет себя как жидкость: под действием силы тяжести перетекает от верхнего уровня к нижнему, перетекает через порог, регулируется при помощи кранов и оказывает малое сопротивление при механических воздействиях.

Скорость потока газа, необходимая для образования кипящего слоя, должна иметь промежуточное значение между минимальной критической скоростью псевдоожижения $w_{мин}$, при которой частицы как бы теряют вес, и максимальной скоростью $w_{макс}$, при которой частицы выносятся из аппарата. Максимальная скорость $w_{макс}$ может быть в 30—50 (а рабочая в 10—15) раз больше минимальной $w_{мин}$. Значение скоростей для материалов различного удельного веса и гранулометрического состава может быть рассчитано по известным формулам.

В кипящем слое потеря напора не зависит от скорости потока газа и равна весу слоя единицы поверхности сечения. В отличие от этого в неподвижном слое потеря напора растет с увеличением скорости потока газа, что является результатом трения газа о поверхность зерен и прохождения струй газа по каналам, образующимся между зернами.

На рис. 134 показан перепад давления в зависимости от скорости потока газа в неподвижном и кипящем слоях.

Вследствие склонности газа отделяться от частиц и перемещаться в виде самостоятельной фазы, кипящий слой является нестабильным: в нем образуются трещины, каналы, большие ядра или пузыри газа. Тенденция к образованию канального и ядерного проскоков, при прочих равных условиях, повышается с увеличением размера зерен. В небольших установках поперечное сечение ядер становится равным сечению аппарата и частицы поднимаются в виде поршня. Наиболее простым способом улучшения

контакта газа с частицами является повышение эффективности распределения газа, подаваемого в слой.

Ввиду наличия ядерного проскока газа, в кипящем слое наблюдается колебание величины перепада давления. Измеряя перепад давления, можно судить о состоянии и характере процесса кипения, происходящего в аппарате. Измерение давления является одним из важнейших элементов контроля этого процесса.

Средняя скорость движения частиц в кипящем слое возрастает с увеличением расстояния от стенки. Движение частиц вверх осуществляется главным образом в центре слоя. Скорость частиц, движущихся вдоль стенки, быстро возрастает по высоте и достигает максимального значения вблизи поверхностного слоя.

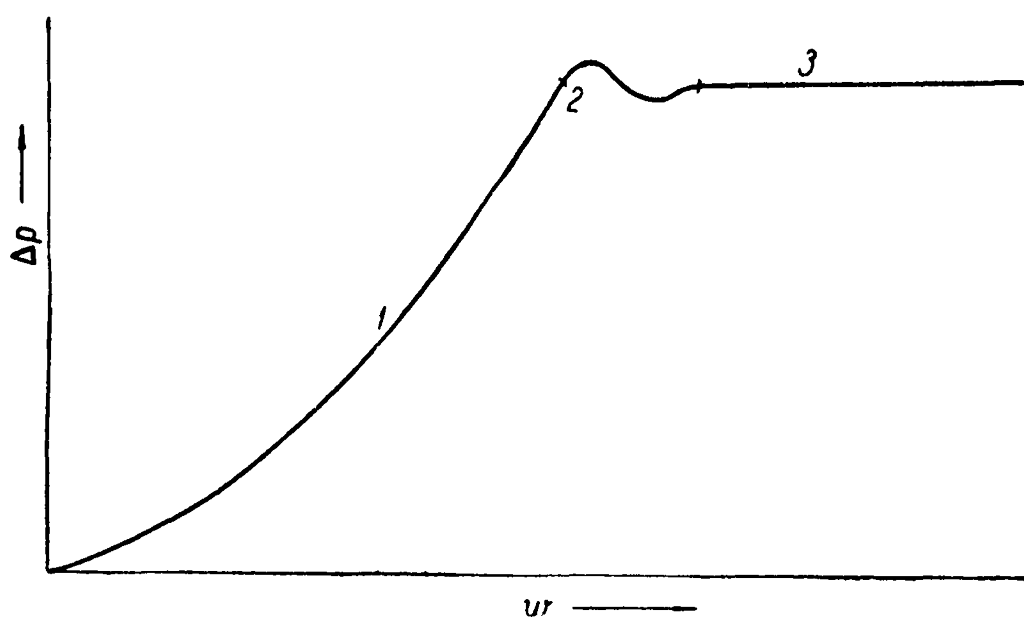


Рис. 134. Зависимость перепада давления по слою Δp от скорости потока газа w (идеальный случай):

1 — неподвижный слой; 2 — переход от неподвижного слоя к кипящему; 3 — кипящий слой.

Широкое применение процессов в кипящем слое в различных отраслях техники объясняется рядом их преимуществ: интенсивным перемешиванием (~ в 1000 раз большим, чем в неподвижном слое), высоким коэффициентом теплопередачи (~ в 4 раза большим, чем в неподвижном слое), большой поверхностью соприкосновения между фазами, быстрым теплообменом и массообменом между частицами и газом, а также между слоем и стенками аппарата [71, 72].

При производстве красной окиси железа процессы в кипящем слое позволяют интенсифицировать операции обезвоживания и разложения железного купороса, повысить содержание сернистых ангидридов ($SO_2 + SO_3$) в отходящих газах и, кроме того, получить прокаленный продукт в виде однородной равномерно-окрашенной массы, что значительно улучшает воспроизводимость цвета пигмента

Действие кипящего слоя при прокаливании видно из следующего примера в неподвижном слое при 700° в течение 1 часа степень разложения железного купороса составляет 55%, при слабом кипении 78%, при умеренном 91%, а при сильном 99% [73].

Печь для обжига в кипящем слое представляет собой вертикальную металлическую шахту круглого или прямоугольного сечения, выложенную кирпичом. Нижняя часть шахты выполнена в виде подины с отверстиями для подачи газов и соединена с камерой, в которую поступают воздух из компрессора и дымовые газы из топки. Верхняя часть шахты связана с уловительной

системой, в которой оседают мелкие частицы, уносимые потоками газа.

Система улавливания частиц и регулирования величины потерь с отходящими газами относится к числу наиболее существенных элементов установок с кипящим слоем. Здесь обычно используются циклоны, мультициклоны, матерчатые рукавные фильтры и электростатические осадители (фильтры Коттреля).

Печи небольшого объема имеют электрический обогрев; печи большого объема обогреваются топочными газами.

Измерение и регулирование температуры обжига осуществляются с помощью термопар, помещенных в кипящем слое и связанных с терморегулятором. Скорость газа в печи зависит от размера частиц, которые нужно поддерживать в состоянии кипения. Ниже приводим примерную зависимость между размерами частиц и скоростью воздуха в процессе обезвоживания:

Средний размер частиц, *мм*	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,67
Скорость воздуха, *м/сек*	0,02	0,075	0,147	0,24	0,343	0,44

Обычно скорость воздуха в печи колеблется в больших пределах: от 0,15—0,20 до 2,0—2,5 *м/сек*.

Скорость воздуха, поступающего в печь, т. е. на выходе из подины, значительно выше (в 30—200 раз), чем в самой печи, что достигается уменьшением живого сечения отверстий в подине.

Загрузка производится с помощью дозаторов, а выгрузка — из отверстия, расположенного в верхней или нижней части печи; скорость выгрузки регулируется с помощью крана. Высота слоя материала в печи колеблется в пределах 1—2 *м*, время пребывания в печи — от нескольких минут до 1—2 час. Размеры печи, т. е. ее сечение и высота, меняются в широких пределах в зависимости от масштаба производства.

На рис. 135 приведена схема установки для обезвоживания или прокаливания железного купороса в кипящем слое.

Обезвоживание железного купороса производится в печах, обогреваемых топочными газами. Эти газы смешиваются с воздухом и подаются в камеру, связанную с нижней частью печи; температура газов в камере 500—700°.

Для обезвоживания может применяться как семиводный железный купорос, так и его смесь с одноводным продуктом. Температура обезвоживания при семиводном купоросе поддерживается в пределах 150—170° во избежание плавления и образования комков. При работе со смесью семи- и одноводного продукта температура обезвоживания может быть повышена до 250—300 и даже 400°. Размер частиц железного купороса колеблется в пределах 0,2—0,6 *мм*, скорость воздуха в печи поддерживается в пределах 0,25—0,35 *м/сек*, время, необходимое для обезвоживания, составляет ~2 час. при 100—120° и ~1 час при 150—200°.

По имеющимся данным [75], обезвоживание осуществляется наилучшим образом при следующем методе работы. В печь помещают одноводный продукт, пропускают смесь воздуха с топочными газами с большой скоростью (до 2,00—2,50 *м/сек*), после чего загружают семиводный купорос. Этот купорос, попадая в печь, почти мгновенно смешивается с находящимся в печи одноводным продуктом, а затем быстро обезвоживается интенсивным потоком горячих газов. Температура в печи обычно поддерживается в пределах 250—400°.

При работе по этому режиму можно получать обезвоженный продукт в виде частиц различного размера — примерно от 0,4—0,6

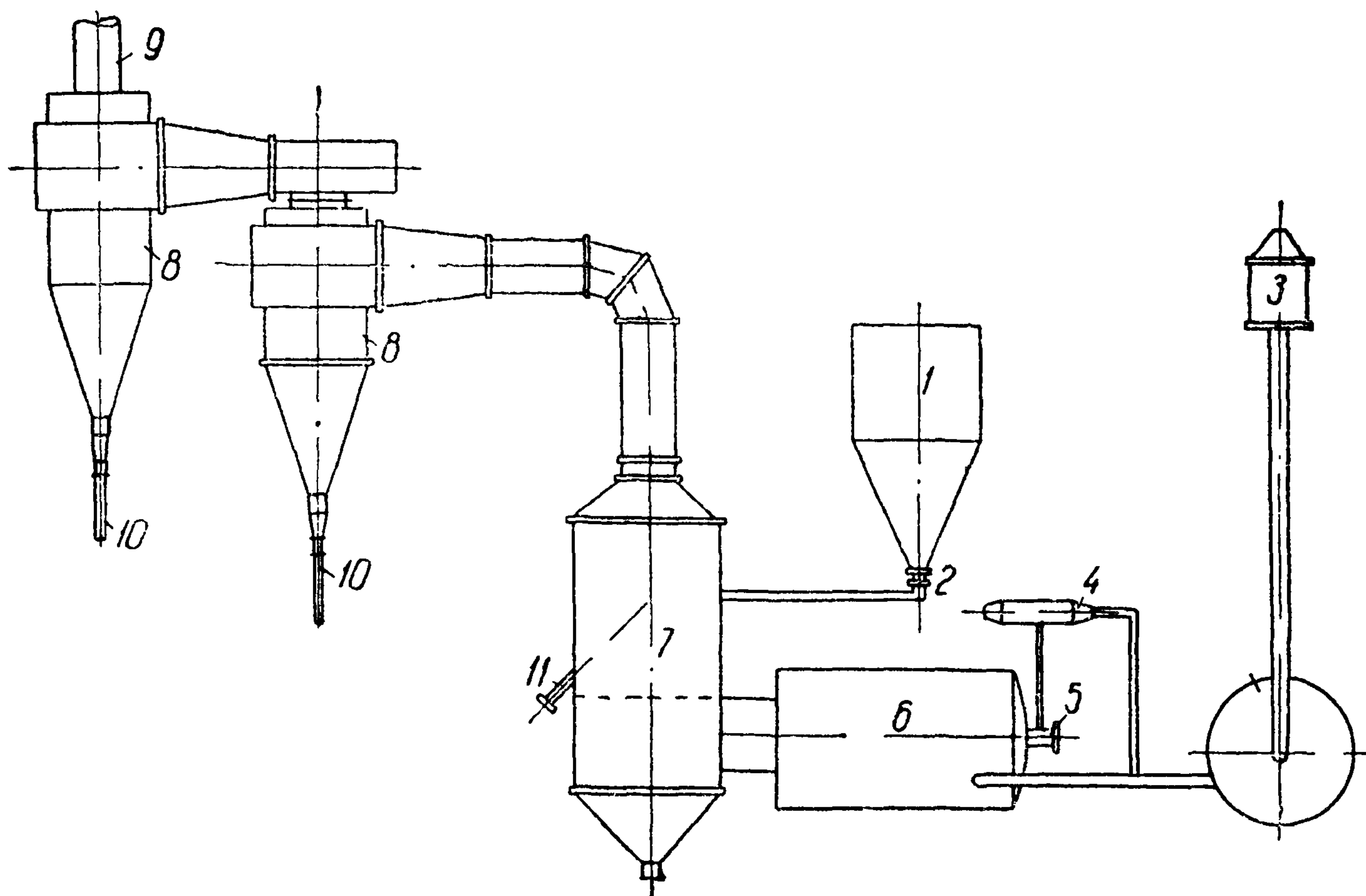


Рис. 135. Схема установки для обезвоживания или прокаливания железного купороса в кипящем слое:

1 — бункер для сырья; *2* — питатель; *3* — воздушный фильтр; *4* — воздуходувка; *5* — форсунка; *6* — топка; *7* — реактор (печь); *8* — циклоны; *9* — дымовая труба; *10* — пылевидные продукты; *11* — готовый продукт.

до 3—5 *мм* в зависимости от времени пребывания его в печи (т. е. скорости загрузки и выгрузки). При этом производительность печи весьма значительна, а образование комков исключается.

Расход воздуха для обезвоживания составляет примерно 2,5—3,0-кратное количество от расчетного по влагосодержанию, а расход тепла — 1,2—1,3-кратное количество от расчетного. Унос мелких частиц составляет примерно 15—20%. При обезвоживании происходит частичное окисление соли закиси железа в соль окиси. Степень окисления зависит от температуры и длительности нагрева и от интенсивности кипения. Так, например, при 300° в течение 1 часа степень окисления неподвижного слоя составляет 1,6%, при слабом кипении 4,5%, при умеренном кипении 30%, а при сильном кипении 37%. В случае энергичного кипения в течение 1 часа степень окисления составляет 3% при 150°,

9% при 200°, 35% при 250°, 37% при 300°; полное окисление происходит при 500° [73].

Разложение обезвоженного железного купороса в кипящем слое происходит с большой скоростью уже при 700° и сильно возрастает с повышением температуры. Интенсивность разложения растет также с повышением скорости газа в печи, однако лишь до определенного предела, выше которого изменения уже незначительны.

В связи с повышением степени разложения увеличение скорости газа в печи не приводит к заметному снижению содержания сернистых ангидридов ($SO_2 + SO_3$) в отходящих газах.

Размер частиц оказывает значительное влияние на скорость разложения, однако это влияние носит подчиненный характер, так как основное значение имеет скорость воздуха, которая меняется с изменением размеров частиц.

В табл. 65 показано влияние температуры, скорости воздуха и размера частиц на скорость разложения железного купороса в кипящем слое [74].

ТАБЛИЦА 65

Температура, °C	Скорость воздуха, *см/сек*	Размер частиц, *мм*	Длительность разложения, мин.	Содержание $SO_2 + SO_3$ в отходящих газах, %	Степень разложения, %	Интенсивность процесса
675	5,3	0,2—0,3	108	7,4	99,8	22,8
705	5,3	0,2—0,3	43	15,0	99,2	57,2
725	5,3	0,2—0,3	28	22,0	99,5	89,4
750	5,3	0,2—0,3	16	31,3	99,8	154,1
705	7,3	0,2—0,3	17	24,1	99,7	139,0
705	9,7	0,2—0,3	15	21,2	98,1	154,8
705	9,5	0,3—0,4	18	19,1	99,2	130,2
705	17,0	0,4—0,5	15	14,1	100,0	157,5

Примечание. Интенсивность процесса характеризуется количеством сернистых газов (в пересчете на серу) в *кг*, выделяемых с 1 $м^2$ сечения печи за 1 час.

Обычно при прокаливании применяют материал с размером частиц 0,3—0,6 *мм*, а скорость газов в печи поддерживают в пределах 0,3—0,4 *м/сек*.

Нагрев железного купороса при прокаливании может производиться дымовыми газами, поступающими из топки непосредственно в печь (через нижнюю камеру) вместе с воздухом из компрессора. Такой обогрев обеспечивает наиболее эффективное использование тепла, т. е. наименьший расход топлива, однако при этом имеется опасность ухудшения цвета пигмента под влиянием восстанавливающего действия дымовых газов и загрязняющего действия продуктов неполного сгорания. Во избежание этого следует пользоваться топливом, не содержащим серы (мазут, природный газ), и

сжигание его производить в высокоэффективных топках, например в топках белопламенного горения, в которых обеспечивается полнота сгорания.

Более надежным способом получения пигмента хорошего цвета является оформление печи для обжига в виде вертикальной реторты, стенки которой обогреваются дымовыми газами. Для создания кипящего слоя в этом случае применяют воздух, нагреваемый предварительно в регенераторах.

Красную окись железа, полученную прокаливанием железного купороса, необходимо промыть для удаления водорастворимых примесей — неразложившегося сернокислого железа, серной кислоты и др. Первые промывки следует производить при температуре не выше 60° во избежание образования в результате гидролиза основных сернокислых солей железа, которые затем удаляются с большим трудом.

Ввиду хорошей отстаиваемости красного железоокисного пигмента промывку его от солей целесообразно производить методом декантации с применением сгустителей непрерывного действия для крупных производств. Для достижения лучших результатов применяют многоступенчатую промывку с репульпацией сгущенного осадка в баках с мешалками.

Для получения тонкодисперсного пигмента, свободного от крупных спекшихся частиц, применяют мокрый размол с гидросепарацией в мельнице, футерованной специальным сортом резины во избежание быстрого истирания металлической поверхности.

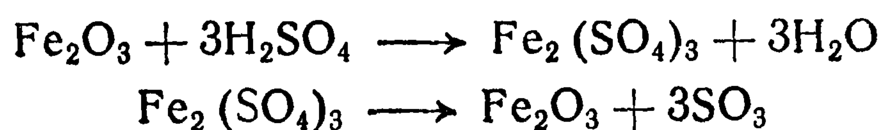
При прокаливании железного купороса образуется большое количество газообразных продуктов реакции, состоящих из смеси сернистого и серного ангидридов. Выброс этих газов в атмосферу недопустим по санитарным соображениям, утилизация же связана с большими трудностями из-за невысокой их концентрации в отходящих газах, получаемых в печах периодического действия.

При прокаливании во вращающейся печи возможно получение отходящих газов с высоким содержанием сернистого ангидрида (4—5%), в связи с чем они могут быть использованы для производства серной кислоты.

Следует отметить, что необходимость предварительного обезвоживания железного купороса перед прокаливанием вызвана также тем, что при совмещении обеих операций пары воды сильно снижают концентрацию $SO_2 + SO_3$ в топочных газах, вследствие чего утилизация их становится невозможной.

Прокаливание сернокислой соли окиси железа. Сернокислую соль окиси железа получают обработкой богатой железной руды серной кислотой, высушиванием полученной массы и прокаливанием ее. Прокаленная масса охлаждается и размалывается. Весь процесс протекает непрерывно. Сушка и прокаливание производятся во вращающихся печах.

Реакции, происходящие при разложении руды кислотой и прокаливании, могут быть представлены уравнениями:



$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$$

При работе по этому способу кремнезем и силикаты не удаляются, а остаются в пигменте, в связи с чем готовый пигмент содержит лишь 90% Fe_2O_3.

Прокаливание смеси железного купороса с мелом. Окись железа обладает очень высокой укрывистостью, в связи с чем она применяется не только в чистом виде, но и в смеси с наполнителями. Наибольшее значение имеет разбавленная окись железа, известная под названием *искусственная мумия* или *венецианская красная*. Ее получают прокаливанием сухой смеси железного купороса с мелом. При этом отпадает необходимость обезвоживать железный купорос, промывать прокаленный продукт и утилизировать или обезвреживать отходящие газы.

Реакция, происходящая при работе по этому методу, может быть изображена уравнением:



$$2FeSO_4 + 2CaCO_3 + 0{,}5O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2CaSO_4 + 2CO_2$$

Содержание Fe_2O_3 в искусственной мумии составляет при этом 37%. Выпускаются также смеси с содержанием 10, 20, 30 и 40% Fe_2O_3. Смеси с 40% Fe_2O_3 получаются путем уменьшения количества $CaCO_3$ в шихте, а остальные — при последующем разбавлении пигмента легким или тяжелым шпатом.

Смешение железного купороса с мелом производят в шаровых мельницах или на бегунах, а прокаливание — во вращающихся или муфельных печах при 600—700°. Прокаленный продукт подвергают размолу с сепарацией.

Искусственную мумию, ввиду содержания в ней сернокислого кальция, не применяют при изготовлении масляных красок для ответственных наружных работ. Оказалось, однако, что ее можно применять для наружной окраски зданий, где вымываемость сернокислого кальция играет положительную роль, так как при этом поверхностная пленка обогащается окисью железа и цвет ее сохраняется без изменения.

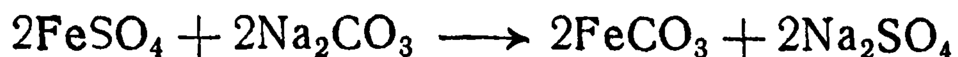
Прокаливание гидрата окиси и окись-закиси железа

Красную окись железа получают прокаливанием осажденных гидратов окиси железа, а также желтой и черной окисей железа, изготовленных путем окисления металлического железа кислородом воздуха или нитробензолом.

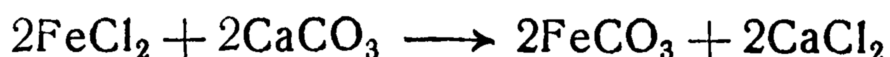
Прокаливание осажденных гидратов окиси железа. Гидраты окиси железа можно получать любыми методами, например, осаждением солей окиси железа основаниями, гидролизом солей

окиси железа и др. Обычно же их получают обработкой сернокислого железа содой, хлористого железа мелом или известью с последующим окислением выпавшего осадка. Происходящие при этом реакции могут быть представлены следующими уравнениями.

Осаждение:



$$2FeSO_4 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 2FeCO_3 + 2Na_2SO_4$$

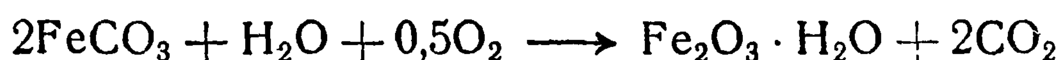


$$2FeCl_2 + 2CaCO_3 \longrightarrow 2FeCO_3 + 2CaCl_2$$

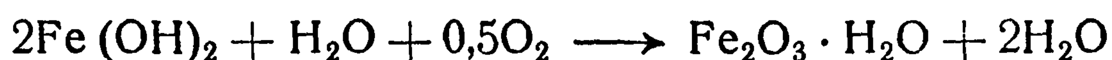


$$2FeCl_2 + 2Ca(OH)_2 \longrightarrow 2Fe(OH)_2 + 2CaCl_2$$

Окисление:



$$2FeCO_3 + H_2O + 0{,}5O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2CO_2$$



$$2Fe(OH)_2 + H_2O + 0{,}5O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O$$

Окисление производится кислородом воздуха, который пропускают через массу с определенной скоростью; температура окисления может изменяться от 20 до 100°.

Для окисления можно применять и другие окислители, например бертолетову соль.

Цвет осадка после окисления может быть желтым, коричневым, коричнево-красным и даже черным в зависимости от условий осаждения и температуры окисления.

Условия получения гидратов окиси железа почти не отличаются от условий получения желтых марсов (стр. 437). Приведем для примера краткое описание процесса получения гидратов окиси железа.

В деревянный бак, снабженный мешалкой и воздушным барботером, загружают 20—25% раствор хлористого железа и суспензию мела (из расчета полного осаждения железа) и окисляют на холоду сильной струей воздуха при постоянном размешивании. Длительность окисления 6—8 час. Вместо мела можно применять гидрат окиси кальция, который добавляют в 5—6 приемов из расчета осаждения 95—98% железа; при этом все время продувают воздух для окисления.

Полученный осадок гидрата окиси железа промывают до содержания в промывной воде не более 0,5 *г/л* хлор-ионов, фильтруют, сушат и прокаливают при 600—700°.

Оформление процесса зависит от объема производства. При малом объеме промывка производится декантацией или репульпацией, фильтрация — на фильтрпрессах, сушка — в камерных сушилках, прокаливание — в муфельных или небольших вращающихся печах. При большом объеме производства промывка и фильтрация производятся репульпацией и фильтрацией на барабанных вакуум-фильтрах, а прокаливание отжатой пасты — во вращающихся печах.

Цвет прокаленного пигмента находится в определенной зависимости от цвета исходного гидрата: чем он светлее, тем светлее цвет получаемой окиси железа.

Прокаливание желтых и черных железоокисных пигментов. Красную окись железа производят также прокаливанием желтой и черной окисей железа, получаемых окислением металлического железа кислородом воздуха или нитробензолом. Пигменты, полученные по этому методу, обладают очень чистым и ярким цветом и разнообразными оттенками — от самых светлых до темных. Варьирование оттенка, а также некоторых свойств достигается применением для прокаливания исходных продуктов различного типа.

Из желтой окиси железа, получаемой окислением металлического железа кислородом воздуха, обычно производят три типа

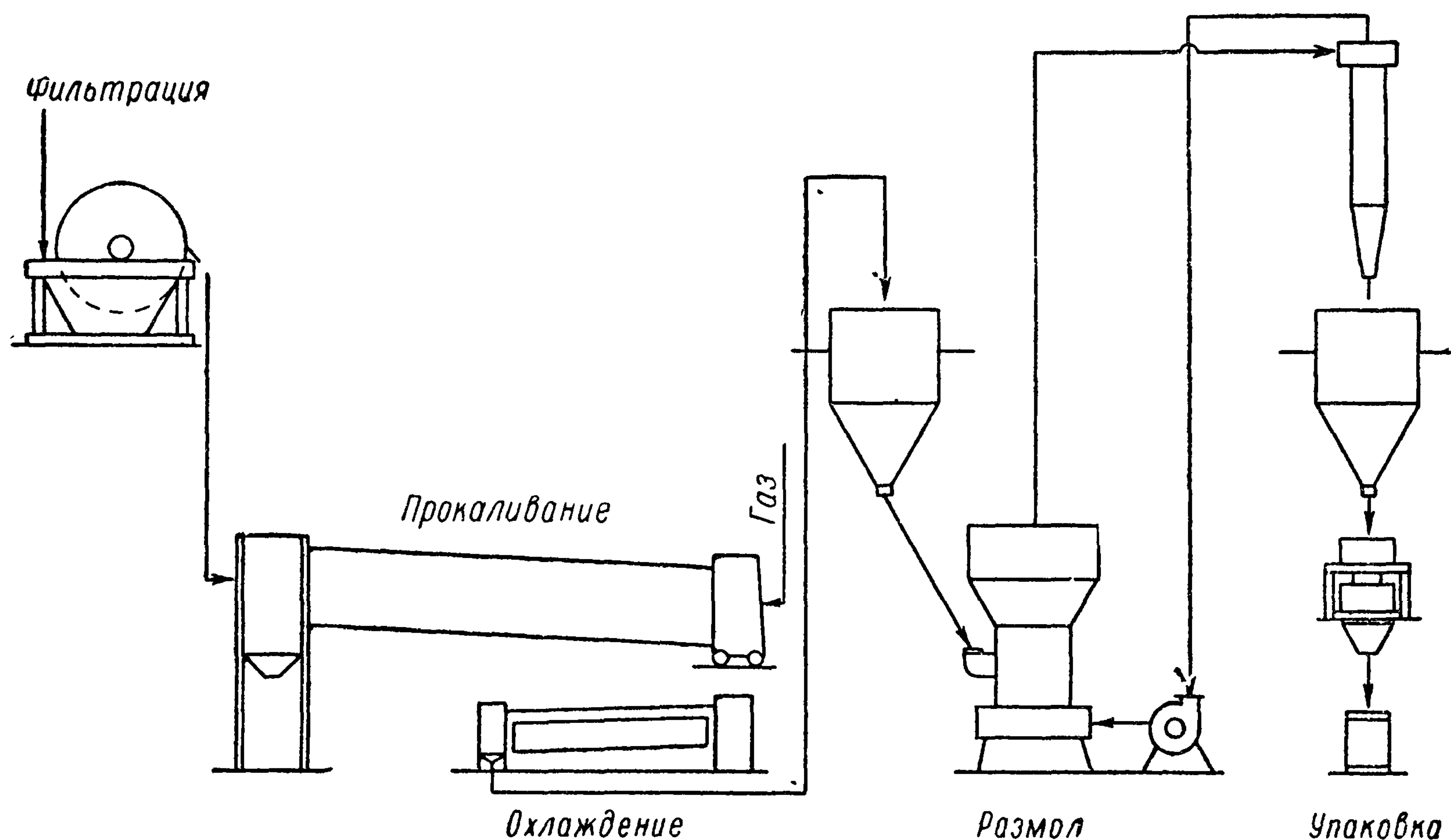


Рис. 136. Схема получения красной окиси железа путем прокаливания желтой или черной окиси.

красных пигментов — светлый, алый и темный — путем прокаливания желтых продуктов светлого, среднего и темного цвета.

При производстве желтых и черных железоокисных пигментов путем окисления металлического железа нитробензолом обычно получают специальные сорта для прокаливания на красную окись железа. Условия получения этих сортов приведены на стр. 431 и 463. Таким путем получают до 7—8 сортов красных пигментов, различающихся по оттенку и некоторым другим свойствам.

Процесс получения красных железоокисных пигментов по этому методу заключается в следующем.

Суспензию желтой и черной окисей железа после промывки фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах. Отфильтрованная паста с содержанием воды ~45% для желтого пигмента и 30—35% для черного подается в загрузочный конец вращающейся печи. Первый участок печи не имеет кирпичной обмуровки и ис-

пользуется в качестве сушилки. Высушенная масса проходит через обмурованные кирпичом части печи и прокаливается на красную окись железа. Обычно применяют мощные печи диаметром 2,0—2,5 *м* и длиной 17—20 *м* с газовым обогревом. Расход газа составляет ~400—500 $м^3$ на 1 *т* пигмента; температура входящих газов 750—800°, выходящих 250—300°; время прохождения массы через печь ~3 час.; производительность печи ~18—20 *т* в сутки.

Питание печи и температуру прокаливания варьируют в зависимости от типа получаемого пигмента. Часто для получения темных сортов добавляют к прокаливаемой массе небольшое количество хлористого натрия. Прокаленная масса после выгрузки из печи проходит через холодильный барабан и направляется в хранилище большой емкости.

Топочные газы и пыль проходят через пыльную камеру, электрофильтр и водяной скруббер для улавливания уноса. Пигмент после прокаливания размалывается на мельницах типа Раймонда или на дезинтеграторах.

На рис. 136 приведена технологическая схема получения красной окиси железа путем прокаливания желтой или черной окиси.

Классификация колчеданных огарков

Колчеданные огарки, являющиеся отходами производства серной кислоты, состоят в основном из окиси железа; поэтому использование их в качестве пигмента представляет большой интерес. Колчеданные огарки обладают тусклым темно-фиолетовым цветом и содержат значительное количество примесей в виде соединений меди, сульфидов, основных солей, водорастворимых солей, свободной серной кислоты, а также черной закись-окиси железа. Общее содержание серы в огарках доходит до 3—4%, меди до 0,6%, цинка до 1,5% — поэтому непосредственное их использование в качестве пигмента невозможно.

Исследования показали, что из колчеданных огарков путем классификации можно выделить менее загрязненные фракции, обладающие приемлемым синевато-красным цветом. После размола и соответствующей мокрой обработки с целью удаления примесей эти фракции, содержащиеся в огарках в количестве 30—40%, находят применение в качестве пигментов. В них содержится наибольшее количество окиси железа и наименьшее — примесей. Выделяя эти фракции из огарков сухим или мокрым способом, можно получить сырье, пригодное для переработки на красную окись железа. Типичный химический состав красной окиси железа из колчеданных огарков: 90% Fe_2O_3, 6% SiO_2, 2,5% Al_2O_3. Уд. вес такого пигмента составляет 4,95, размер частиц 0,2—20 μ, цвет темный фиолетово-красный.

Эти пигменты, в смеси с чистыми сортами красной окиси железа, применяются в качестве искусственных заменителей природных пигментов, например испанской красной.

Сжигание пентакарбонила железа

Пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$ представляет собой бесцветную жидкость уд. веса 1,453 с температурой кипения 102,7°. При нагревании пентакарбонил железа сгорает с образованием окиси железа и углекислого газа:



$$4Fe(CO)_5 + 13O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 20CO_2$$

На рис. 137 показана схема установки для получения красной окиси железа из пентакарбонила железа.

Жидкий $Fe(CO)_5$ поступает из мерника *1* со скоростью 30 *кг/час* и с помощью воздушной форсунки *2* вводится во взрывную камеру *4* длиной 5 *м*, диаметром 0,3 *м*. Воздух в форсунку подается под давлением 3 *атм* в количестве 220 *м*³/*час*. Взрывная

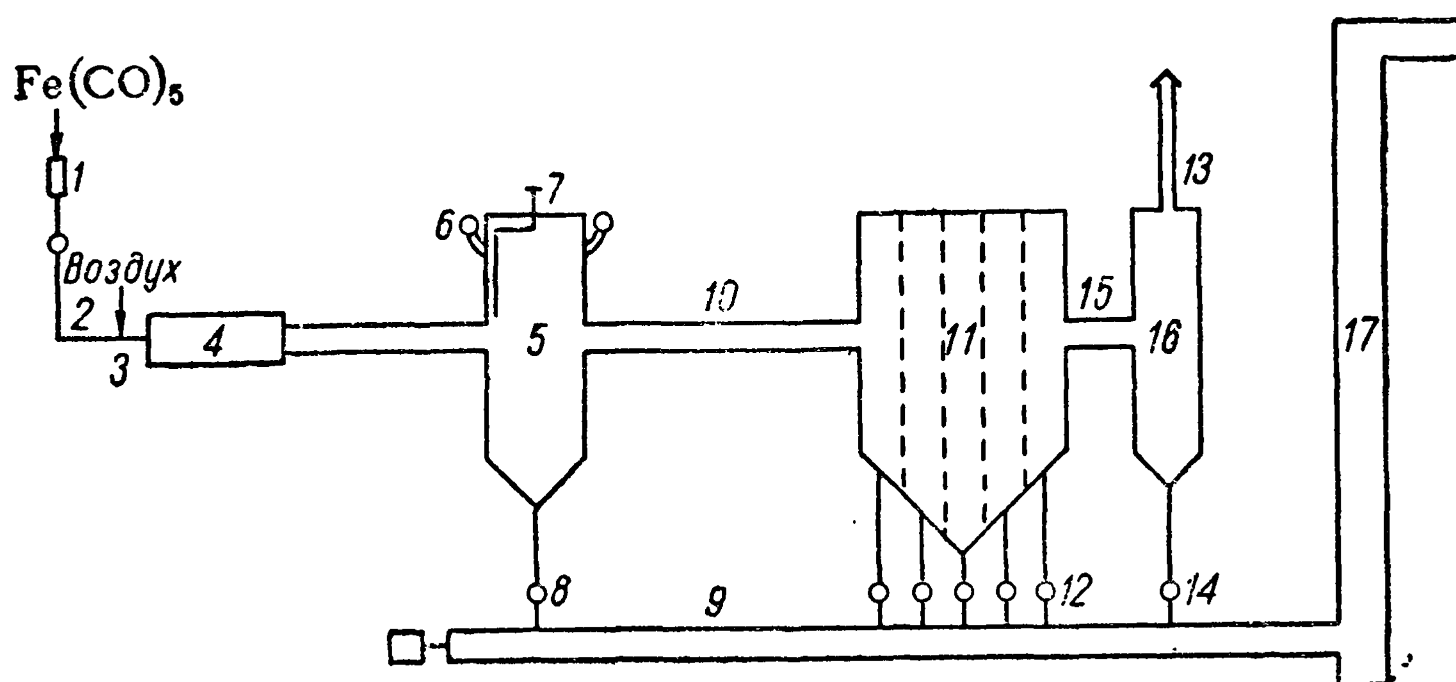


Рис. 137. Схема установки для получения красной окиси железа из пентакарбонила железа:

1 — мерник; *2* — форсунка; *3* — боковые трубки; *4* — взрывная камера; *5* — охладительная камера; — водяная труба, *7* — скребок; *8*, *12*, *1* — задвижки; *9* — разгрузочный шнек; *10*, *15* — трубы; *11* — фильтровальная камера; *13* — вытяжная труба; *16* — матерчатый фильтр, *17* — подъемник.

камера на протяжении 2 *м* от входа снабжена электрообогревательным устройством, при помощи которого поддерживается температура 700°. Для создания в камере во время горения тангенциальных потоков в нее подается через две боковые трубки *3* еще 70 *м*³/*час* воздуха.

Окись железа вместе с газообразными продуктами реакции из взрывной камеры поступает в охладительную камеру *5* диаметром 1,5 *м*, высотой 3,5 *м*. Верхняя часть этой камеры охлаждается водой. Прилипающая к стенкам окись железа периодически удаляется скребком *7*, вмонтированным в верхнюю часть камеры. Основная часть окиси железа оседает в нижней части камеры, откуда периодически спускается в разгрузочный шнек *9* путем открывания задвижки *8*.

Неосевшая суспензия окиси железа поступает через трубу *10* длиной 4 *м* в коническую фильтровальную камеру *11* диаметром

3 *м*, высотой 3,5 *м*, разделенную с помощью сетки (100 меш) на 5 секций. Каждая секция имеет самостоятельный спуск в шнек, снабженный задвижкой *12*. Газы, вместе с небольшим количеством неосевшей окиси железа, проходят через трубу *15* в матерчатый фильтр *16*, снабженный вытяжной трубой *13* и разгрузочной задвижкой *14*.

Обычно окись железа из всех камер собирается вместе и подъемником *17* подается из шнека в бункер, откуда поступает на упаковку. Однако возможен и отдельный отбор из каждой камеры, что дает возможность получать пигмент с различными свойствами.

Красная окись железа, получаемая по этому методу, отличается своей дисперсностью — размер частиц пигмента приближается к размеру частиц сажи.

Вследствие высокой стоимости этого пигмента применение его ограничено — в основном он используется для окраски изделий из резины и кожи.

В табл. 66 приведен в качестве примера химический состав (в %) нескольких образцов красных железоокисных пигментов.

ТАБЛИЦА 66

Состав	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4 (фиолетово-красный)
Окись железа Fe_2O_3	97	92,5	97,7	69,2
Окись алюминия Al_2O_3	2	5,8	2,2	1,1
Потери при прокаливании	0,4	0,4	—	0,4
Водорастворимые соли	0,5	0,3	0,3	0,6
Остаток, нерастворимый в соляной кислоте	—	1,43	—	28,2

На рис. 138 приведена в качестве примера схема получения красного железоокисного пигмента прокаливанием железного купороса во вращающейся печи.

Железный купорос подается со склада ленточным транспортером *1* в бункер с тарельчатым питателем *60*, откуда элеватором *10* непрерывно загружается в смесительный шнек *2*. Здесь железный купорос смешивается с одноводным продуктом, который непрерывно подается из бункера *12* через дозирующий дифференциальный шнек *13*. После выдержки в бункере *9* для равномерного распределения влаги смесь поступает в барабанную сушилку *3*, обогреваемую топочными газами. Полученный одноводный продукт охлаждается в транспортерной трубе *8* и подается в бункер *12*, откуда поступает на прокаливание во вращающуюся печь *17* и частично в смесительный шнек *2*.

Железоокисный пигмент после печи *17* охлаждается в транспортерной трубе *23*, репульпируется в мешалке *24* и непрерывно перекачивается в 1-й по ходу промывки сгуститель непрерывного

Генераторный газ
Воздух
В цех утилизации серн. газов
Генераторный газ
В атмосферу
Вода
В канализацию
Вода
В канализацию
Воздух
В атмосферу
Сжатый воздух
На склад
Генераторный газ
Воздух
В атмосферу
Вода
Сода
Вода
Вода
Вода
Вода
Вода
В канализацию

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28[I] 28[II] 28[III] 28[IV] 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69

Рис. 138. Схема получения красного железоокисного пигмента:

1 — ленточный транспортер; 2 — смесительный шнек; 3, 38 — барабанные сушилки; 4, 18, 39 — пыльные камеры; 5, 19, 40 — топки; 6 — батарейный пылеуловитель; 7, 21, 42, 51, 52, 69 — вентиляторы; 8, 23 — транспортерные трубы; 9, 46 — бункеры с ячейковыми питателями; 10, 11, 45, 48 — элеваторы; 12, 60 — распределительные бункеры; 13, 14, 15, 16, 22, 37, 44, 67 — шнеки; 17 — вращающаяся прокалочная печь; 20, 41 — циклоны; 24, 25, 30, 53, 54, 64 — мешалки; 26, 27, 31 — песковые насосы; 28, 62 — сгустители непрерывного действия; 29, 63 — диафрагмовые всасывающие насосы; 32 — барабаный вакуум-фильтр; 33 — вакуум-котел; 34 — гидроциклон; 35 — вакуум-насос; 36 — гидравлический затвор; 43 — мельница мокрого помола; 47 — дезинтегратор; 49 — бункер с воздушным перемешиванием; 50 — полуавтоматические порционные весы; 55 — скруббер; 56 — циклон с водяной пленкой; 57 — приемник для промывных вод; 58, 61, 65 — центробежные насосы; 59 — конвейерные весы; 66 — ленточный конвейер; 68 — электропогрузчик.

действия *28*. Из 1-го сгустителя пульпа железоокисного пигмента отбирается диафрагмовым насосом *29* в 1-ю мешалку *25*, откуда после репульпации перекачивается центробежным песковым насосом *26* во 2-й сгуститель. Пройдя последовательно 2-й и 3-й сгустители и мешалки для репульпации, пигмент направляется в 4-й сгуститель. В мешалку для последней репульпации непрерывно подается раствор соды из мешалки *54*.

Центробежным насосом *26* пульпа железоокисного пигмента непрерывно подается в шаровую мельницу *43*, работающую в замкнутом цикле с гидроциклоном *34*. Тонкая фракция пигмента из гидроциклона поступает в сгуститель непрерывного действия *62*, откуда сбрасывается диафрагмовым насосом *63* в мешалку *64* для репульпации с целью отмывки от соды.

Из мешалки пульпа непрерывно подается на барабанный вакуум-фильтр *32*, с которого полученная паста поступает в барабанную сушилку *38*. Высушенный пигмент подвергается размолу на дезинтеграторе *47*, упаковывается в тару при помощи полуавтоматических порционных весов *50* и вывозится на склад электропогрузчиком *68*.

Для улавливания пигмента из топочных газов они проходят пыльную камеру *39*, сухой циклон *41* и циклон с водяной пленкой *56*. Пигмент, выходящий из циклона *41*, присоединяется к основной массе, поступающей из сушилки *38*; остальная часть пигмента, уловленная в камере *39* и циклоне *56*, возвращается в цикл.

Топочные газы из прокалочной печи *17* очищаются от пыли в пыльной камере *18* и циклоне *20*, после чего направляются на сернокислотное производство для утилизации содержащихся в них сернистых газов. Топочные газы из сушилки *3* очищаются в пыльной камере *4*, батарейном пылеуловителе *6* и скруббере *55*.

Расход сырья, воды, топлива и электроэнергии для изготовления 1 *т* красной окиси железа прокаливанием железного купороса составляет:

Железный купорос (с содержанием 18,5% Fe) .	4,850 *т*
Вода	135 $м^3$
Газ (калорийность 4000 $ккал/м^3$)	1760 $м^3$
Пар (3,5—5 *атм*)	0,4 *т*
Электроэнергия	370 *квт-ч*

ЧЕРНЫЕ ЖЕЛЕЗООКИСНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Состав, свойства и области применения

К черным железоокисным пигментам относится только один пигмент — черная окись железа, представляющая собой по химическому составу закись-окись железа Fe_3O_4, обычно с примесью небольшого количества окиси железа. Содержание закиси железа в этом пигменте колеблется в пределах 18—26%, а окиси железа 72—74%.

Черная окись железа обладает насыщенным синевато-черным цветом, очень высокой укрывистостью, высокой интенсивностью и большой устойчивостью к действию света и атмосферных влияний. В слабых кислотах она растворяется. При промывке и сушке на воздухе черная окись железа почти не окисляется, а при прокаливании с доступом воздуха легко окисляется, переходя в красную окись. Черная окись железа кристаллизуется в кубической системе. Уд. вес ее составляет 4,73, маслоемкость 28, средний размер частиц колеблется в пределах 0,25—0,50 μ.

Черную окись железа применяют для грунтовочных и покрывных красок по металлу в тех случаях, когда от пленки требуется высокая механическая прочность. Ее употребляют также для подцветок вместо сажи, которая имеет тенденцию всплывать на поверхность пленки. Кроме того, черную окись железа применяют в качестве исходного сырья для получения красной окиси путем прокаливания при высокой температуре.

Химические основы процесса

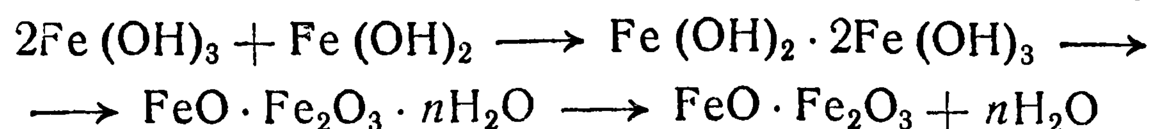
Закись-окись железа встречается в природе в виде минерала магнетита и может быть получена искусственным путем из солей закиси и окиси железа. Она представляет собой шпинель типа $MO \cdot M_2O_3$, в которой железо присутствует в виде двух- и трехвалентного окисла. В соответствии с этим состав закись-окиси железа может быть представлен формулой $FeO \cdot Fe_2O_3$.

Все методы получения черной окиси железа мокрыми способами основаны на способности гидратов закиси и окиси железа вступать между собой во взаимодействие с образованием закись-окиси железа по следующей схеме:



$$2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \longrightarrow FeO \cdot Fe_2O_3 + 4H_2O$$

Протекание этой реакции обусловлено кислотным характером гидрата окиси и основным характером гидрата закиси железа. Вначале, по-видимому, получаются продукты присоединения гидратов окиси и закиси железа, которые затем дегидратируются [76]:



$$2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O \longrightarrow FeO \cdot Fe_2O_3 + nH_2O$$

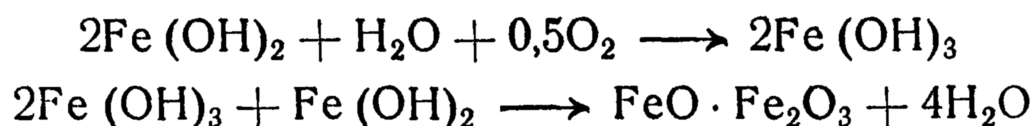
Условия образования оказывают очень большое влияние на состав и свойства закись-окиси железа. Часто закись-окись железа получается в виде непрочного активного соединения, адсорбирующего значительные количества воды и легко окисляющегося кислородом воздуха в окись или гидратированную окись железа. Такая закись-окись железа образуется, в частности, при взаимодействии гидрата закиси железа со свежеосажденным аморфным гидратом окиси.

Получение закись-окиси железа основано на двух методах:

1) взаимодействие соли закиси железа с едкими или углекислыми щелочами и окисление выпадающего осадка в закись-окись железа;

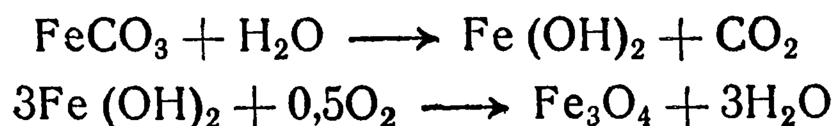
2) окисление металлического железа ароматическими нитросоединениями в водном растворе солей железа.

Первый из этих методов заключается в окислении гидрата закиси железа кислородом воздуха в гидрат окиси, который вступает во взаимодействие с еще неокислившимся гидратом закиси с образованием закись-окиси железа:



$$2Fe(OH)_2 + H_2O + 0{,}5O_2 \longrightarrow 2Fe(OH)_3$$
$$2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \longrightarrow FeO \cdot Fe_2O_3 + 4H_2O$$

Вместо гидрата закиси железа можно применять углекислое железо, которое при нагревании гидролизуется, образуя гидрат закиси, окисляющийся затем в закись-окись железа:

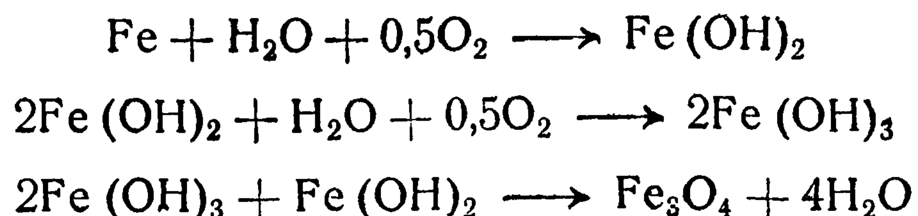


$$FeCO_3 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + CO_2$$
$$3Fe(OH)_2 + 0{,}5O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 3H_2O$$

Окисление производят при нагревании, но даже и в этом случае оно протекает медленно. По данным некоторых исследователей, окисление может быть значительно ускорено добавлением к гидрату закиси железа небольших количеств азотистокислого натрия или хлористого цинка.

Закись-окись железа, получаемая по этому методу, обладает высокой устойчивостью: она не окисляется кислородом воздуха и отличается очень высокими пигментными свойствами [76].

Приготовление закись-окиси железа окислением металлического железа ароматическими нитросоединениями в растворе электролитов начинается с коррозии железа и образования гидрата закиси, который затем окисляется в гидрат окиси железа. Последний вступает во взаимодействие с вновь образующимся в результате коррозии гидратом закиси железа. В результате этой реакции получается закись-окись железа:



$$Fe + H_2O + 0{,}5O_2 \longrightarrow Fe(OH)_2$$
$$2Fe(OH)_2 + H_2O + 0{,}5O_2 \longrightarrow 2Fe(OH)_3$$
$$2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$

Образование закись-окиси железа при окислении металлического железа происходит, как уже было указано (стр. 424), только в среде электролитов, не гидролизующихся в присутствии железа.

Условия реакции оказывают очень большое влияние на состав и свойства закись-окиси железа; поэтому для получения высококачественного пигмента процесс окисления следует вести при строго определенных условиях.

При приготовлении искусственной черной окиси железа любым методом не удается получить чистую закись-окись железа $FeO \cdot Fe_2O_3$, содержащую расчетное количество закиси железа, т. е. 31,03% FeO. Содержание закиси железа в технических продуктах находится обычно в пределах 17—25%, причем чем активнее закись-окись железа в стадии получения, т. е. чем легче она окисляется, тем меньше в ней содержится закиси железа. В качестве пигментов следует применять соединения, содержащие не менее 17—18% FeO.

Технологический процесс

Окисление гидрата закиси или углекислого железа

Черную окись железа получают взаимодействием раствора железного купороса с содой или хлористого железа с известью и последующим окислением осадка током воздуха при 90—100°.

Для изготовления закись-окиси железа по этому методу железный купорос растворяют при нагревании в воде и к раствору добавляют раствор соды в количестве, необходимом для полного осаждения углекислого железа. Раствор железного купороса должен содержать 200—300 *г/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, а раствор соды 100—150 *г/л* Na_2CO_3. При добавлении соды сразу же происходит осаждение углекислого железа. Полученную суспензию нагревают до 80—90°, а затем пропускают через нее ток воздуха. Окисление происходит очень медленно и продолжается до 20 час. При этом происходит образование закись-окиси железа хорошего синевато-черного цвета и высокой устойчивости.

Практически черную окись железа получают следующим образом. В бак загружают 20—25% раствор хлористого железа (уд. вес 1,23) и добавляют воды до концентрации 120—140 *г/л* $FeCl_2$. Затем пропускают сильный ток воздуха (примерно 20—30 *м³/час*) и добавляют суспензию гидрата окиси кальция $Ca(OH)_2$ в количестве, необходимом для осаждения железа, оставляя в растворе небольшой избыток $FeCl_2$ (0,05—5%). Далее подогревают раствор глухим паром до 90—95° и продолжают окисление до перехода гидрата закиси в закись-окись железа, на что обычно требуется 5—8 час. Содержание пигмента после окисления составляет примерно 100—120 *г/л*. Пигменту дают осесть,

сливают маточный раствор, промывают осадок декантацией, фильтруют и сушат при 70—80°.

Осаждение и окисление проводят в деревянных или стальных баках, футерованных кислотоупорными плитками, емкостью от 10 до 100 *м*³. Баки снабжены стальными гумированными или фаолетированными мешалками (число оборотов 25 в минуту), воздушным барботером и паровым змеевиком. Производительность баков составляет примерно 70 *кг* пигмента на 1 *м*³ емкости бака.

По патентным данным, для получения пигмента высшего качества окисление проводят в автоклаве при 120°.

Окисление металлического железа ароматическими нитросоединениями

Этот метод имеет большое значение для использования закисьокиси железа, получающейся в качестве побочного продукта при производстве анилина восстановлением нитробензола. Процесс этот был кратко описан выше (стр. 428). Для получения черной окиси в качестве электролита обычно применяют хлористое железо или соляную кислоту, которая растворяет соответствующее количество железа, образуя хлористое железо.

Ниже приведена рецептура для получения черной окиси различных оттенков путем окисления железа нитробензолом:

	№ 1	№ 2	№ 3
Нитробензол, *кг*	5800	4800	4800
Крупные стружки, *кг*	4000	4000	4000
Раствор хлористого железа *, *л*	1720	1720	1720
Раствор анилиновой соли **, *л*	860	860	860
Серная кислота, *кг*	10	30	30

После окончания процесса и отгонки анилина шлам перекачивают в конический отстойник, где происходит разбавление его до удельного веса 1,15—1,16, отделение от металлического железа и предварительная промывка. Затем массу направляют в деревянные или стальные футерованные баки для окончательной промывки декантацией или репульпацией (до содержания хлор-иона 0,1—0,2%); промывка декантацией в данном случае обусловлена тем, что черная окись железа хорошо отстаивается. После промывки массу фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах и полученную пасту с содержанием 35% влаги сушат в сушилках типа аэроформ при 100°.

Вырабатываются также сорта черной окиси железа, которые применяются для получения красной окиси путем прокаливания. Условия получения этих сортов не отличаются существенным

* Уд. вес. 1,27—1,33, содержание железа 15—17%.

** Уд. вес. 1,1, содержание соляной кислоты 15—20%, содержание анилина 24—30%.

образом от описанных выше, за исключением промывки шлама, которая должна производиться до содержания хлор-иона 0,01—0,02%.

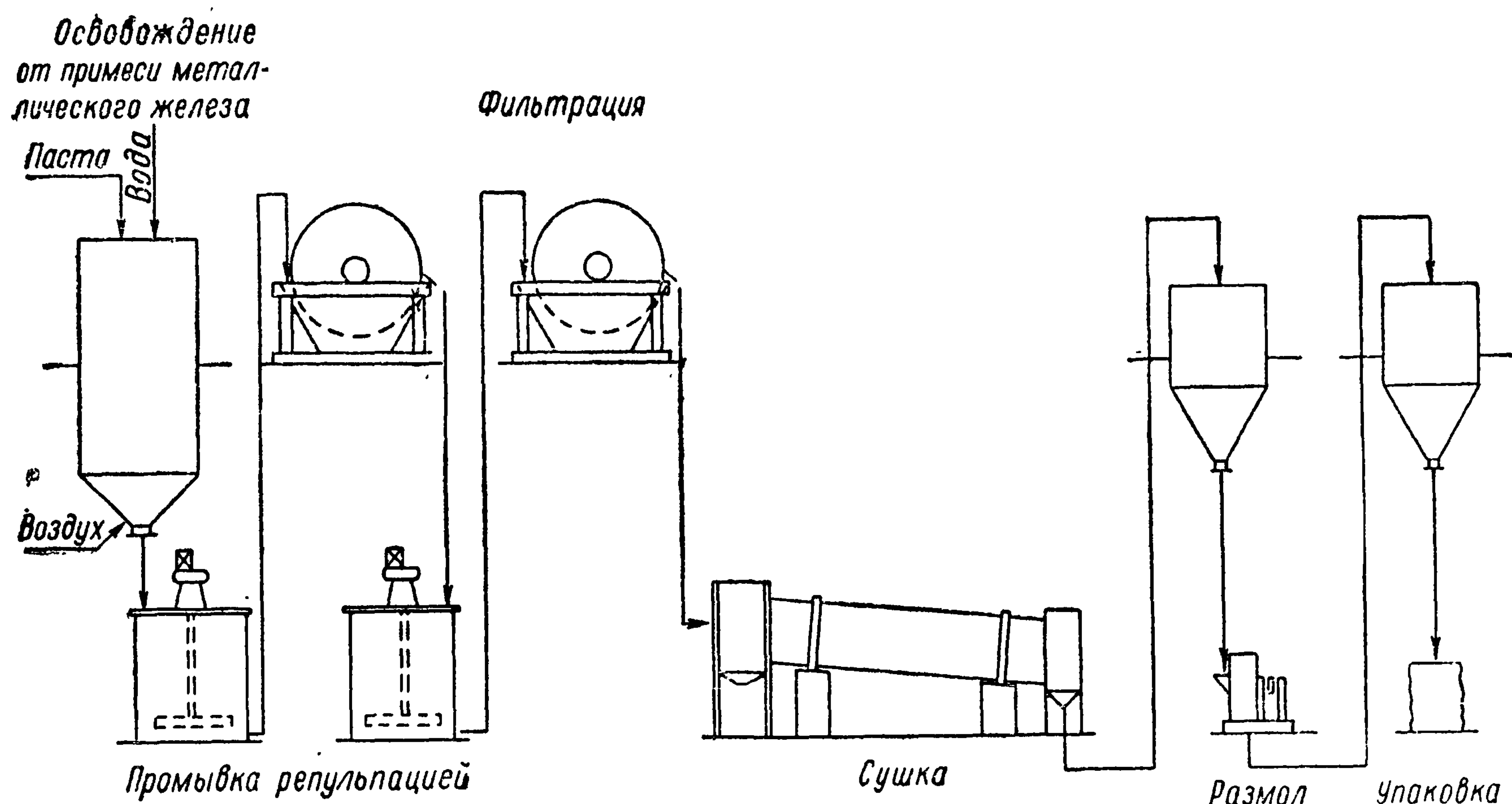


Рис. 139. Схема переработки черной окиси железа, полученной при восстановлении нитробензола.

На рис. 139 приведена технологическая схема переработки черной окиси железа, полученной при восстановлении нитробензола.

КОРИЧНЕВЫЕ ЖЕЛЕЗООКИСНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Коричневые железоокисные пигменты представляют собой смесь красной и черной окисей железа, получаемую путем осаждения, прокаливания или механического смешения. Иногда к коричневым железоокисным пигментам относят также гидратированную окись железа, известную под названием гидрогематита.

Цвет коричневой окиси железа колеблется в широких пределах в зависимости от соотношения между окисью и закисью железа, а в случае гидрогематитов — от содержания воды. Во всех случаях на цвет пигмента оказывает большое влияние физическое состояние частиц.

По своим свойствам коричневые железоокисные пигменты близки к другим железоокисным пигментам — их уд. вес колеблется в пределах 4,4—4,5, маслоемкость 17—25, размер частиц 0,1—1,25 μ, средний размер частиц 0,25—0,75 μ.

Осаждают коричневые железоокисные пигменты так же, как желтые марсы или черные железоокисные пигменты. При этом процесс регулируют таким образом, чтобы в результате окисления получалась смесь красного и черного пигментов. Регулировка про-

цесса производится изменением температуры растворов при осаждении и окислении, а также скорости подачи воздуха.

Коричневые пигменты, получаемые путем механического смешения, отличаются большой однородностью по гранулометрическому составу в связи с примерно одинаковой дисперсностью исходных компонентов.

Количество закиси железа в коричневых железоокисных пигментах колеблется в зависимости от оттенка пигмента. Наиболее часто применяемый светло-коричневый пигмент содержит 93% Fe_2O_3, 6% FeO, а ярко-коричневый 85% Fe_2O_3 и 14% FeO. Иногда к смеси добавляют для подцветки желтую окись железа.

Коричневые железоокисные пигменты получают также путем прокаливания окись-закиси железа или легко разлагающихся закисных соединений железа — $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$ — при температуре до 400°.

Иногда коричневые пигменты получают взаимодействием смеси сернокислого железа и алюминия с содой с последующим прокаливанием при 400°. Такие пигменты являются лессирующими и применяются, в основном, для производства художественных красок. Они известны под названием *коричневых марсов.*

Соотношение между сернокислыми солями железа и алюминия устанавливают на основании практических данных. Хорошие результаты получаются при работе по следующей рецептуре: 100 вес. ч. железного купороса, 50 вес. ч. алюмо-калиевых квасцов и 55 вес. ч. соды.

В производственных условиях для изготовления коричневого марса сначала растворяют в реакторе железный купорос и алюмокалиевые квасцы в 4-кратном количестве воды по отношению к суммарному весу. После этого медленно приливают при размешивании раствор соды, содержащий 200—250 *г/л* Na_2CO_3. Температура во время процесса поддерживается в пределах 35—40°. После загрузки всей соды размешивание продолжают в течение 2—3 час., затем отфильтровывают осадок, сушат его при температуре не выше 50° и прокаливают при 400°.

Прокаленные окислы содержат большое количество водорастворимых солей (Na_2SO_4). Кроме того, в них содержится значительное количество основных солей типа $Fe(OH)SO_4$ и $Al(OH)SO_4$. Поэтому после прокаливания окислы промывают горячей водой до удаления водорастворимых солей. Отмывку этих солей следует производить только после прокаливания, так как лишь в этих условиях удается получить углекислое железо в неокисленном состоянии. По этой же причине осажденный продукт сушат при низкой температуре, а иногда даже прокаливают его в виде влажной пасты без предварительной сушки.

Промывка до прокаливания, а особенно сушка при высокой температуре создают условия для гидролиза углекислого железа,

в результате чего образуется гидрат окиси, который после прокаливания сообщает коричневому марсу сильный красноватый оттенок.

Качество искусственных железоокисных пигментов должно удовлетворять следующим требованиям:

	Желтый	Красный марки А	Красный марки Б	Черный
Содержание железа (в пересчете на Fe_2O_3) в %, не менее	82	96	92	96
Содержание закиси железа (в пересчете на FeO) в %, не менее	—	—	—	20
Содержание сернокислых групп (в пересчете на SO_3) в %, не более	2,5	0,3	—	—
Содержание водорастворимых солей в %, не более	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание влаги в %, не более	2,0	0,5	0,5	0,5
Остаток на сите с 10 000 *отв/см²* в %, не более	1,5	1,5	1,5	1,0
Реакция водной вытяжки		Нейтральная		
Укрывистость в *г/м²*, не более	25	10	20	—
Цвет		По эталону		

Глава XVII

ПРИРОДНЫЕ ЖЕЛЕЗООКИСНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Природные железоокисные пигменты получаются в результате механической обработки минералов и пород, окраска которых обусловлена присутствием в них какого-нибудь окисла железа — преимущественно окиси или гидрата окиси железа.

В состав природных железоокисных пигментов, помимо окиси железа, входят различные примеси — глина, кремнезем, мел, доломит, окрашенные соединения других металлов (преимущественно марганца), углеродистые вещества и др.

Количество отдельных химических соединений, входящих в состав природных железоокисных пигментов, значительно и большей частью не поддается точному определению. Содержание окиси железа в этих пигментах колеблется в очень широких пределах: от 12 до 90%.

Сырье, применяемое для производства природных пигментов, можно разделить по физическим свойствам на две основные группы: 1) твердые горные породы и минералы, 2) землистые мягкие, иногда рыхлые глинистые породы. К первой группе относятся породы, которые дают пигменты красного цвета, а ко второй — породы, из которых получают пигменты желтого и коричневого цвета (охры, сиены и умбры).

Природные железоокисные пигменты отличаются дешевизной и обладают рядом положительных свойств — устойчивостью к действию света и атмосферных влияний, непрозрачностью для ультрафиолетовых лучей, нерастворимостью в щелочах и слабых кислотах, хорошей укрывистостью и интенсивностью. К их недостаткам относятся недостаточная яркость цвета и сравнительно низкая дисперсность.

Все эти пигменты широко применяются в водяных и масляных связующих для внутренних и наружных покрасок по штукатурке, дереву, металлу, а также для окраски линолеума, пластмасс и др.

ЖЕЛТЫЕ ПРИРОДНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Гидрат окиси железа в природе встречается в виде бурой железной руды (бурые железняки). Бурые железняки широко распространены в природе — их скопления отличаются необыкновенным разнообразием внешних форм. К разновидностям бурого желез-

няка относятся: бурая стеклянная голова, оолитовый бурый железняк и озерные, болотные, луговые, бобовые, дерновые руды; все эти минералы являются скрытокристаллическими. Соотношение между Fe_2O_3 и H_2O в бурых железняках колеблется в широких пределах.

В настоящее время установлены следующие разновидности бурого железняка.

Гидрогематит, содержащий до 0,8 моля (большей частью 0,5 моля) H_2O на 1 моль Fe_2O_3. Гидрогематиты имеют кристаллическую решетку гематита; вода в них находится в состоянии твердого раствора.

Гетит, содержащий 1 моль H_2O на 1 моль Fe_2O_3. Он представляет собой хорошо кристаллизующуюся форму бурого железняка и известен в виде минерала под названиями игольчатая железная руда (игольчатый гетит), рубиновая слюда и гидрогетит. Последний содержит более 1 моля H_2O на 1 моль Fe_2O_3, причем избыточная вода связана с гетитом в виде твердого раствора.

Лимонит примерного состава $Fe_2O_3 \cdot 1{,}5H_2O$. Его считают аморфной разновидностью гидрата окиси железа. Однако при рентгенографическом исследовании лимонит дает интерференционные полосы, правда слабые и сильно размытые. Интерференционные полосы лимонита совпадают с резкими интерференционными полосами гетита.

Ксантосидерит примерного состава $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$. Под этим названием объединяют многие болотные и озерные руды переменного состава.

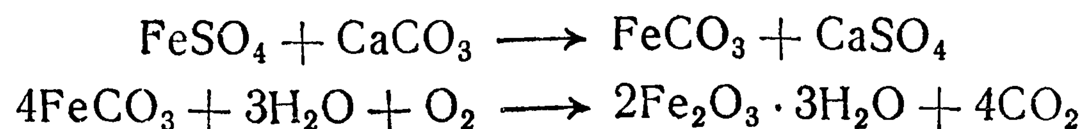
Лимнит — руды с большим содержанием воды ($Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$).

Химический состав бурых железняков осложняется постоянными примесями гидратов окиси алюминия и марганца, двуокиси кремния, фосфорнокислого железа и т. п.

В зависимости от примесей, содержащихся в буром железняке, различают: кремнистый бурый железняк, глинистый бурый железняк — охристые разновидности; алюмолимонит — бокситная разновидность; манганлимонит — разновидность с примесью соединений марганца.

Уд. вес бурых железняков колеблется от 3,3 до 4, цвет — от охряно-желтого до буро-желтого, бурого и черного.

Значительные залежи бурых железняков образовались из сидеритов $FeCO_3$, которые, в свою очередь, получились в результате взаимодействия водных растворов различных солей железа с известковыми породами:



$$FeSO_4 + CaCO_3 \longrightarrow FeCO_3 + CaSO_4$$
$$4FeCO_3 + 3H_2O + O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 4CO_2$$

Бурые железняки образуются и в результате окисления сульфидов железа, преимущественно пирита FeS_2, а также в результате

жизнедеятельности особых бактерий (железобактерий), которые осаждают из растворимых солей железа гидрат окиси железа.

Желтые природные пигменты представляют собой разновидности бурого железняка, обладающие чистым цветом и мягкой текстурой. По химическому составу эти пигменты являются гидратом окиси железа с примесью значительного количества глины, вследствие чего их часто называют окрашенными глинами или мергелями.

Кроме гидрата окиси железа и глины, в состав этих пигментов могут входить также примеси окиси железа, закись-окиси железа, окиси марганца и органических веществ. Вследствие присутствия этих примесей цвет желтых природных пигментов может колебаться от чисто желтого до блекло-оранжевого и коричнево-красного.

Гидрат окиси железа в желтых природных пигментах находится преимущественно в форме лимонита, т. е. относится к кристаллической структуре гетита, которая, однако, в некоторых его разновидностях выражена очень слабо.

Малярно-технические свойства желтых природных пигментов тем выше, чем больше в них содержится гидрата окиси железа. В качестве пигментов для производства масляных красок обычно применяют минералы и руды, содержащие не менее 12% гидрата окиси железа (в пересчете на Fe_2O_3). Пигменты с меньшим содержанием гидрата окиси железа применяют только с водными связующими для строительных работ, иногда в обойном производстве.

Большинство желтых природных пигментов непрозрачно, укрывисто; некоторые разновидности обладают определенной прозрачностью и являются лессирующими. Непрозрачные разновидности желтых природных пигментов называют *охрами*, прозрачные — *сиенами*. Резкого различия между обеими разновидностями не существует, поэтому часто все желтые природные пигменты называют охрами [77—79].

ОХРА

Охры представляют собой природный кристаллический гидрат окиси железа с примесью большего или меньшего количества глины.

По содержанию гидрата окиси железа охры делятся на обыкновенные, у которых содержание гидрата окиси железа (в пересчете на Fe_2O_3) находится в пределах 12—20%, и железоокисные с содержанием гидрата окиси железа до 70—75%. Типичными представителями железоокисных охр являются так называемые болотные руды, встречающиеся в природе в порошкообразном состоянии.

По цвету охры разделяются на светло-желтые, средне-желтые, золотисто-желтые и темные. Цвет охры зависит от содержания гидрата окиси железа: в светлых охрах он содержится в пределах

ТАБЛИЦА 67

Содержание Fe_2O_3, %	Цветовая характеристика			Цвет
	λ	p	r	
40—85	584—586	74—80	16,4—28,6	Золотисто-желтый насыщенный
22—44	581—583	60—74	27,0—40,0	Светло-желтый
12—17	580—581	57—75	35,0—47,0	Светло-желтый разбавленный

12—25%, в средних 25—40%, в золотистых 40—75% (табл. 67). Однако прямой зависимости здесь не существует, так как на цвет охры оказывают влияние и структура и дисперсность гидрата окиси железа, а также присутствие примесей [80].

Очень чистым цветом обладает охра, добываемая в различных районах Франции. Примерный состав этой охры (в %): Fe_2O_3 18,7; SiO_2 53,6; Al_2O_3 17,8; CaO 0,25; MgO 0,25; связанной воды 7,9. Уд. вес французской охры составляет 2,88.

Гидрат окиси железа в охрах находится в форме гетита.

Укрывистость и интенсивность охр колеблются в широких пределах в зависимости от содержания в них гидрата окиси железа и примесей. Укрывистость обыкновенных охр составляет 65—90 *г/м²*, укрывистость железоокисных охр достигает 25—30 *г/м²*. В тонком слое охры просвечивают, поэтому их можно применять в качестве лессирующего пигмента. Охры очень устойчивы к действию света, атмосферных влияний, щелочей и слабых кислот. В крепкой соляной кислоте соединения железа растворяются полностью.

ТАБЛИЦА 68

Температура нагревания, °C	Цветовая характеристика		
	λ	p	r
100	585	83	36
150	585	89	30
200	585	90	27
250	598	90	9,1
300	597	86	10,7
600	599	78	11,7
700	599	78	10,5

Термостойкость охр невелика: при 150° их цвет начинает изменяться, а при 250—300° они почти полностью обезвоживаются и переходят в коричнево-красную окись железа. Изменение цвета охры при нагревании показано в табл. 68, из которой видно, что резкое изменение цветового тона и яркости наступает при 250°.

Уд. вес охр колеблется в пределах 2,7—3,4, маслоемкость 25—32, насыпной вес 800—1100 *г/л*.

Охры, как и другие природные пигменты, отличаются большой полидисперсностью. Размер частиц и агрегатов некоторых охр приведен в табл. 69.

Охры являются наиболее дешевыми и прочными пигментами, вследствие чего их широко применяют для всех видов окрасок (известковых, клеевых, масляных), а также для производства

ТАБЛИЦА 69

Сорт охры	Светло-желтая № 1		Золотисто-желтая № 1		Светло-желтая № 2	Светло-желтая № 3	Золотисто-желтая № 2
	пигментная часть	силикатная часть	пигментная часть	силикатная часть			
Размер частиц, μ . . .	0,5—9	1,0—12	0,5—18	1,5—30	0,2—40	0,2—30	0,2—30
Средний размер частиц, μ	1,0	—	1,5	5,0	1,5—5	1,5—4	1,5—4
Размер агрегатов, μ . .	1,5	15	1,5—30	—	—	—	—
Средний размер агрегатов, μ	10	—	18	—	—	—	—

шпаклевок и грунтовок. Они имеют большое значение и в производстве художественных красок.

Месторождения охры имеются в районах Урала и Приуралья (у подножия гор Благодать и Высокая в Бакальском районе, в Перешинско-Покровской группе рудников, в Халиловском районе и др.), в Сибири, Алтае, Татарской АССР, на Северном Кавказе, в Казахской, Грузинской, Азербайджанской и Украинской ССР, в Ленинградской, Калининской, Ярославской, Тульской, Ивановской, Московской и Воронежской областях.

Из светлых охр наиболее чистыми по тону являются охры Изюмского месторождения (УССР); содержание Fe_2O_3 в этой охре составляет 18—21%. К средним охрам относятся охры Журавского, Туравского, Синарского и других месторождений Воронежской области; содержание Fe_2O_3 в них составляет 19—27%.

Наиболее крупными месторождениями золотистых охр (железоокисных) являются Туканское в Башкирской АССР, Нагомари в Грузинской ССР, Ачи-Сайское в Казахской ССР; содержание Fe_2O_3 в этих охрах составляет 70—75%.

К темным охрам относятся охры Щекинского месторождения Тульской области и села Дворец Карельской АССР, содержащие 60—66% Fe_2O_3, а также охры Ленобловского и Половинкинского месторождений, содержащие окислы марганца.

К железоокисным охрам относится и так называемый охристый гидрогетит — рыхлое порошкообразное вещество, содержащее 70—80% Fe_2O_3 и обладающее ярко-желтым, темно-бурым или коричневым цветом. Для этих охр характерно незначительное содержание глинозема (0,15—2,0%) и небольшое содержание кремнезема (3—7%); содержание воды в них колеблется в пределах 10,4—13,2%.

К разновидностям охры относятся также природные пигменты, содержащие в виде примесей углекислые кальций и магний — доломитовую муку. Такие пигменты известны под названием *тощих охр* (в отличие от жирных глинистых). Эти охры менее укрывисты,

ТАБЛИЦА 70

Месторождения	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	SO_3	H_2O	Потери при прокаливании
Журавское Воронежской области	19,82	15,68	47,9	1,52	0,86	0,05	4,5	7,28
Сухая Каменка (Изюмский район) Харьковской области	14,55—21,81	17,23—18,97	48,80—58,08	0,56—0,59	0,34—1,05	0,39—0,01	—	6,81—8,52
Любытинское Новгородской области	21,21	16,4	49,5	2,73	4,74	0,85	4,5	9,23
Криворожское Днепропетровской области	29,06	9,71	50,0	1,62	—	—	—	10,9
Иршавское Закарпатской области	20,9	15,0	55,0	1,0	Нет	Нет	—	7,3
Мало-Гремяческое Полтавской области	28,7—46,9	12,00—18,4	23,3—43,3	0,7—1,5	0,12—0,28	—	—	8,9—11,5
Дубиновское Воронежской области	34,18	12,58	37,28	0,8	0,23	—	2,13	12,3
Село Дворец Карельской АССР	66,4	0,20	7,80	2,90	—	—	17,30	—
Туканское Башкирской АССР	52,62	5,32	34,43	—	—	—	1,96	5,69
Ленобловское Ленинградской области	76,6	—	5,48	—	—	MnO 2,83	—	14,0
Половинкинское Карельской АССР	63,9	—	11,6	2,3	2,7	5,83	—	14,0
Елизаветинское Свердловской области	42,0	8,9	37,7	—	—	—	3,22	7,22
Зениловское Калужской области	75,1	2,62	1,58	0,21	0,12	—	—	15,05
Бакальское Челябинской области	83,87	0,14	3,24	0,26	—	SO_3 0,15	—	10,4
Алапаевское Свердловской области	71,93	2,25	9,16	0,14	0,14	0,1	—	11,6

чем глинистые, и поэтому почти не применяются для производства масляных красок и эмалей. Их употребляют только в качестве клеевых красок, в обойном производстве и на строительных работах для внутренней окраски помещений.

Примерный химический состав (в %) охр различных месторождений приведен в табл. 70.

СИЕНА

Свое название сиены получили от итальянской провинции Сиена. Примерный состав итальянских сиен (в %): Fe_2O_3 45—55; Al_2O_3 3—8; SiO_2 5—20; MnO_2 0—1,5; H_2O 15—20.

Сиена отличается от обыкновенной охры повышенным содержанием железа и гидратной воды, а также меньшим содержанием или полным отсутствием глины, вместо которой в состав сиены входит кремнекислота. Во многих сортах сиены присутствует также небольшое количество окиси марганца. По своим свойствам сиены аналогичны охрам, за исключением повышенной лессирующей способности в масляных накрасках, большой маслоемкости, сильной адсорбционной способности, а также более темного коричневого оттенка. Это различие обусловлено, очевидно, наличием в сиене коллоидной кремнекислоты и окиси марганца, большей степенью гидратации гидрата окиси железа, а возможно, и его большей дисперсностью. По некоторым данным, специфические свойства сиен обусловлены присутствием в них большей части железа в виде силикатов и алюминатов.

Цвет сиен желто-коричневый с разнообразными оттенками. Их цветовая характеристика: $\lambda = 596$; $p = 28{,}5$; $r = 25{,}3$. При прокаливании сиены приобретают яркий красновато-коричневый оттенок. Лессирующая способность сиен сохраняется и после прокаливания.

Уд. вес сиены составляет 3,0—3,4, размер частиц примерно 0,2—30,0 μ, средний размер частиц 2,0—4,0 μ маслоемкость 50—55, насыпной вес 1000 *г/л*.

Сиены применяют преимущественно в качестве лессирующего пигмента в производстве художественных красок, типолитографских красок, а также красок по дереву для разделки под дорогие породы. Адсорбционную способность сиен раньше использовали для получения красочных лаков путем осаждения и закрепления на них основных красителей.

В СССР месторождения сиены имеются в Рязанской (Ухоловское и Лягушинское), Горьковской (Неклюдовское), Московской (Кудиновское и Григорьевское), Калужской, Тульской областях и в Карельской АССР (село Дворец).

Примерный химический состав (в %) сиен различных месторождений приведен в табл. 71.

ТАБЛИЦА 71

Месторождения	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	MnO_2	H_2O	Потери при прокаливании
Григорьевское Московской области	24,94	4,24	54,32	0,81	0,49	—	9,20	—
Кудиновское Московской области . .	50,20	8,20	22,90	4,03	1,46	—	11,89	—
Петтяярвское Ленинградской области	43,0	17,1	10,0	2,5	3,5	—	—	15,5
Куоппиенмякское Ленинградской области	70,77	3,5	12,85	—	—	0,5	—	12,65
Веронское (Италия)	28,10	6,80	21,80	25,1	—	—	7,83	—
Итальянская сиена .	43,06— —55,40	5,28— —8,00	28,73— —9,70	1,20— —5,00	—	1,30— —0	9,43— —20,4	—
Американская сиена	34,16	12,85	38,86	2,16	—	1,67	10,30	—
Германская сиена .	70,4	2,00	11,50	2,2	—	0,7	12,5	—

КРАСНЫЕ ПРИРОДНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Окись железа в природе встречается в виде минерала гематита или красного железняка. Кристаллизуясь в гексагональной системе, окись железа образует как ясно-, так и скрытокристаллические разновидности.

К яснокристаллическим разновидностям относятся: железный блеск — минерал стального или черного цвета с металлическим блеском; железная слюдка — тонкочешуйчатая разновидность железного блеска; железная роза, состоящая из пластинчатых кристаллов железного блеска. К скрытокристаллическим формам относятся: красный железняк — минерал, состоящий из сплошных мелкозернистых агрегатов гематита; красная стеклянная голова — почковидная разновидность гематита; красная железная охра — землистая рыхлая разновидность гематита.

Окись железа во многих рудах, применяемых в качестве пигментов, содержит значительное количество адсорбционно связанной воды Эти руды известны под названием гидрогематитов. Так называемые охристые разновидности гидрогематитов представляют собой мягкую порошкообразную массу, цвет которой колеблется от ярко-красного до красно-бурого. Отношение количеств Fe_2O_3 и H_2O в этих рудах колеблется в пределах 0,4—0,6.

В качестве красных природных пигментов применяют некоторые скрытокристаллические разновидности гематита и бурых железняков. Последние при прокаливании дегидратируются и приобретают красный цвет.

Из скрытокристаллических разновидностей гематита для производства красных пигментов обычно употребляют плотную столбчатую или волокнистую разновидность коричневато-красного цвета, называемую иногда красным железняком, кровавик — разновидность красного цвета и глинистую разновидность коричневато-красного цвета, состоящую из окиси железа и глины с примесями гипса, углекислого кальция, кварца и алюмосиликатов.

В качестве красных природных пигментов используют также бокситы, представляющие собой рыхлую порошкообразную массу, содержащую значительное количество окиси алюминия.

К красным природным пигментам должны быть также отнесены так называемые прокалочные охры и сиены, получаемые прокаливанием желтых охр и сиен при высокой температуре. Эти пигменты находят ограниченное применение для производства художественных красок.

Химический состав и цвет красных природных пигментов отличаются большим разнообразием. По содержанию окиси железа эти пигменты делят на мумию с содержанием 20—70% Fe_2O_3 и сурик с содержанием 75—90% Fe_2O_3.

Породы, содержащие окиси железа менее 20%, обычно не употребляют для производства масляных красок вследствие низких пигментных свойств; применяют их преимущественно для производства клеевых красок в строительном деле и в обойной промышленности.

Вследствие большого разнообразия форм физические свойства гематита колеблются в широких пределах: твердость от 3,5 до 6,5, уд. вес от 5,1 до 5,3, блеск от металлического до стеклянного (у ряда разновидностей блеск отсутствует). Цвет яснокристаллических разновидностей стальной, черный; скрытокристаллических — красный, вишнево-красный, буровато-красный [78—80].

МУМИЯ

Мумии делят на светлые и темные, обыкновенные и бокситные. Светлыми называют мумии, содержащие 20—35% Fe_2O_3, темными — 35—70% Fe_2O_3. Бокситные мумии содержат значительные количества окиси алюминия.

Цвет мумий колеблется, в зависимости от содержания окиси железа, от светлого до темного коричневато-красного; их цветовая характеристика: $\lambda = 592—598$; $p = 54—72$; $r = 7—12$. Мумии обладают высокой укрывистостью и интенсивностью, значение которых тем выше, чем больше в них содержится окиси железа; укрывистость составляет 15—30 *г/м²*. Мумии отличаются очень высокой устойчивостью к действию света, атмосферных влияний и корродирующих агентов; они устойчивы также к действию химических агентов: в азотной и серной кислоте растворяются с трудом, в соляной кислоте полностью только при кипячении. Маслоемкость

колеблется в широких пределах: 19—33 для обыкновенных, 14—18 для бокситных мумий.

Мумии применяют для изготовления красок и эмалей всех типов — масляных, клеевых, фасадных и др., а также для грунтовок.

Изготовляют мумию обжигом при высокой температуре болотных руд и высокожелезистых бокситов.

Болотные руды состоят в основном из гидрата окиси железа и имеют крайне непостоянный состав как по содержанию воды, так и других примесей. Боксит — минерал, состоящий из окисей алюминия, железа и кремния, — служит основным сырьем для производства алюминия. Бокситы с большим содержанием железа окрашены в чистый кирпично-красный цвет; их применяют в качестве пигментов под названием бокситной мумии.

Мумии получают также обжигом охристых разновидностей гидрогематитов, представляющих собой порошкообразную массу, цвет которой колеблется от ярко-красного до красно-бурого, а содержание адсорбционной воды — от 4 до 8%.

Процесс получения мумии заключается в дегидратации всех этих руд прокаливанием. При прокаливании имеет место удаление гигроскопической, адсорбированной и гидратной воды, содержащейся в рудах, и образование кристаллической структуры гематита, свойственной окиси железа.

Цвет болотных руд и бурых гидрогематитов при прокаливании изменяется и из бурого становится красным или красно-фиолетовым. Цвет красных гидрогематитов и бокситов при прокаливании почти не изменяется.

Наряду с дегидратацией, при прокаливании происходят также и некоторые побочные процессы, например, разложение карбонатов, сгорание органических веществ, выгорание сульфидной серы и др. Оптимальная температура прокаливания лежит в пределах 600—700°.

Месторождения мумии имеются в районе г. Корсунь (УССР), в Актюбинской, Тульской, Воронежской, Челябинской и Рязанской областях, а также в Армянской ССР; последнее месторождение является наиболее мощным.

Месторождения бокситной мумии расположены в Ленинградской области (Тихвинское), в Башкирской АССР (Хайбулинский и Соловатовский районы), в Челябинской и Свердловской областях.

В табл. 72 приведен химический состав (в %) некоторых руд, применяемых для получения мумии.

Содержание окиси железа в мумиях других месторождений примерно следующее: Кривой Рог 30—50%, Ачи-Сая Казахской ССР 48%, Акчанкульское Киргизской ССР 69%, Грузинской ССР 20—32%.

ТАБЛИЦА 72

Месторождения	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	SO_3	Потери при прокаливании
Овечий Лог Орловской области	21,35	23,45	46,24	—	—	—	8,95
В. Манон Воронежской области	36,70	10,30	44,80	—	0,12	0,13	6,00
Лягушинское Рязанской области	41,58	14,80	30,72	5,50	—	1,01	3,09
Каменское	49,10	14,20	24,40	—	—	—	7,40
Полетаевское	54,30	7,90	27,30	0,40	0,20	—	6,80
Синарское	69,60	3,30	19,50	0,90	0,10	—	4,80
Бокситная мумия	26,97	35,28	23,19	0,34	0,09	—	11,57
Английская красная мумия	55,80	7,65	20,15	3,28	1,58	—	3,25

ЖЕЛЕЗНЫЙ СУРИК

Железный сурик представляет собой природную окись железа с примесью небольших количеств глинистых веществ и кварца. Содержание окиси железа в сурике находится в пределах 75—95%, т. е. выше, чем у других природных пигментов. Цвет железного сурика темный вишнево-красный, некоторые сорта обладают ярким желтовато-красным цветом. Цветовая характеристика сурика: $\lambda = 594$—604; $p = 40$—45; $r = 10$—12. Железный сурик обладает высокой укрывистостью (10—20 *г/м*²) и интенсивностью, стоек к действию света, атмосферных влияний и корродирующих агентов, а также к действию щелочей и слабых кислот. В концентрированной соляной кислоте растворяется только при кипячении. Уд. вес сурика составляет 3,66—4,46, маслоемкость 14—21, насыпной вес 1500—1800 *г/л*.

Железный сурик применяют очень широко для всех видов окрасочных работ (как покрывных, так и грунтовочных) и со всеми связующими — водными, масляными, нитролаками и др.

В качестве железного сурика используют целый ряд железных руд, богатых окисью железа, — главным образом красные железняки. Они обладают чистым и ярким цветом и часто полностью дегидратированы. Эти руды отличаются плотной структурой, поэтому для применения в качестве пигментов их нужно предварительно тщательно размолоть.

Некоторые гематитовые руды дают красные пигменты очень большой чистоты. К ним относятся руды, разрабатываемые на острове Орнес в Персидском заливе и в ряде районов Испании. Пигменты, получаемые из этих руд, известны под названиями *персидская красная* и *испанская красная*. Первая содержит 75% Fe_2O_3 и является наиболее ярким и чистым из красных природных

пигментов. Испанская красная содержит 85% Fe_2O_3 и также обладает очень хорошим цветом, но уступает персидской красной.

Для получения железного сурика применяют также и другие природные руды, богатые железом, например, бурые железняки, болотные руды, гидрогематиты. Эти руды отличаются большой дисперсностью и мягкой текстурой. Они содержат значительное количество связанной и адсорбированной воды, для удаления которой необходима прокалка при высокой температуре.

Размер частиц железного сурика составляет 0,2—30,0 μ, средний размер 2,0—4,0 μ; размер частиц персидской красной 0,2—15,0 μ, средний размер 1,25—3,0 μ; размер частиц испанской красной 0,2—20,0 μ, средний размер 1,5—4,0 μ.

Месторождения железного сурика мягкой текстуры (из болотных руд) находятся в Рязанской и Ленинградской областях, в Киргизской ССР и в некоторых других местах.

Месторождения железного сурика жесткой текстуры имеются в Грузинской ССР, на Северном Кавказе, в Курской и Кемеровской областях и в районе Кривого Рога (УССР). Наиболее значительными являются месторождения Кривого Рога (Пролетарский и Первомайский рудники, шахта им. Ильича и др.).

Примерный химический состав (в %) железного сурика различных месторождений приведен в табл. 73.

ТАБЛИЦА 73

Месторождения	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	SO_3	H_2O	Потери при прокаливании
Кривой Рог (Первомайский рудник)	78,4	7,0	9,9	0,6	0,1	—	—	—
Кривой Рог (Пролетарский рудник)	74,7	2,6	14,5	2,9	0,1	—	—	—
Коробковское Курской области	73,66	11,46	3,71	2,05	—	—	—	4,12
Ухоловское Рязанской области	82,05	0,48	3,09	1,80	0,3	0,53	5,80	6,32
Акчанкульское Киргизской ССР	80,20	—	1,67	0,62	1,27	3,70	5,31	8,78
	85,00	1,0	6,50	3,00	1,00	—	—	3,0
Ново-Павловское Ворошиловградской области	70,00	5,7	19,6	1,00	1,00	—	—	0,50
Испанская красная	85,25	4,53	4,83	2,51	0,23	—	—	2,25
Турецкая »	82,54	3,75	0,25	4,32	1,45	—	—	7,94
» »	95,32	3,28	—	—	—	—	—	1,15

Содержание Fe_2O_3 в железных суриках месторождений Ленинградской области составляет 70—75%, Грузинской ССР 66—75%, Казахской ССР 62—74%, Горьковской области 70%.

КРАСНЫЕ ОХРЫ И СИЕНЫ

К красным природным пигментам относятся также прокаленные охры и сиены, получаемые прокаливанием желтых охр и сиен при 500—700°. При прокаливании охры и сиены дегидратируются и приобретают красный цвет. Красные охры обладают чистым желтовато-красным цветом и находят некоторое применение в качестве пигмента для художественных красок.

Большой интерес представляют прокаленные сиены благодаря чистому красному цвету и высокой лессирующей способности в масляных красках *. Содержание окиси железа в красной прокаленной сиене находится в пределах 35—70%.

Примерный состав этого пигмента (в %):

а) Fe_2O_3 72,0; SiO_2 19; Al_2O_3 2,5; потери при прокаливании 5;

б) Fe_2O_3 58,0; силикаты кальция и алюминия 37,5%; связанная вода 2,5; растворимые соли 2.

Уд. вес прокаленной сиены составляет 3,8—4,0, маслоемкость 35—40, укрывистость 18—25 *г/м*², размер частиц 0,2—30 μ, средний размер частиц 1,5—4,0 μ, насыпной вес 450 *г/л*. Цветовая характеристика: $\lambda = 596$; $p = 21{,}5$; $r = 7{,}5$.

КОРИЧНЕВЫЕ ПРИРОДНЫЕ ПИГМЕНТЫ

К коричневым природным пигментам относятся: умбра натуральная и прокаленная, марганцовая коричневая, кассельская коричневая и минеральная коричневая.

Цвет умбры и марганцовой коричневой обусловлен наличием в их составе окислов марганца, цвет кассельской коричневой — присутствием бурого угля, цвет минеральной коричневой — присутствием закись-окиси железа. Натуральная умбра остается коричневой и после прокаливания, приобретая при этом более темный оттенок.

УМБРА

Умброй называют продукты выветривания железных руд, содержащих марганец. Продукты выветривания вымываются водой и откладываются в трещинах пластов в виде плотной землистой массы. Различают умбру двух видов — натуральную и жженую.

По составу натуральная умбра близка к охре, от которой отличается присутствием марганца — содержание его колеблется в пределах от 6 до 16% (в пересчете на MnO_2), причем чем его больше, тем цвет пигмента темнее. Марганец в умбре может находиться в виде окиси, гидрата окиси или перекиси.

---

* Иногда свойствами прокаленной сиены обладают и непрокаленные природные пигменты, например сиены Ухоловского месторождения Рязанской области следующего состава (в %): Fe_2O_3 58,8; Al_2O_3 2,5; SiO_2 7,2; CaO 1,3; MgO 4,3; H_2O 9,5; потери при прокаливании 16,1.

Примерный состав умбры (в %): MnO_2 6—16; Fe_2O_3 36—50; нерастворимый (в HCl) остаток 15—34; H_2O 3—8; потери при прокаливании 5—16. Цвет умбры колеблется от светлого красновато-коричневого до зеленовато-коричневого; ее цветовая характеристика: $\lambda = 582$; $p = 6{,}3$; $r = 9{,}5$.

Умбра отличается низким удельным весом (2,8—3,1), аморфной структурой и большой адсорбционной способностью, чем обусловлена ее высокая маслоемкость. Пигментные свойства умбры: укрывистость 30—40 *г/м*², маслоемкость 39—48, насыпной вес 750 *г/л*, размер частиц 0,2—30,0 μ, средний размер частиц 1,5—4,0 μ, светопрочность — хорошая, устойчивость к действию щелочей — высокая.

Умбру применяют для производства масляных, фасадных и типолитографских красок, а также для масляной и фресковой живописи.

Умбра очень чувствительна к нагреванию и даже при невысоких температурах ее цвет заметно изменяется, приобретая темно-коричневый или черно-коричневый оттенок. Умброй, прокаленной при невысоких температурах, пользуются в качестве самостоятельного пигмента (прокаленная, или жженая, умбра), который применяют для тех же целей, что и натуральную умбру. Цвет жженой умбры колеблется от яркого коричневого до насыщенного темно-коричневого. Уд. вес жженой умбры составляет 3,4—3,8, маслоемкость 36—46; укрывистость 20—30 *г/м*², размер частиц 0,2—20,0 μ, средний размер частиц 1,25—3,0 μ, насыпной вес 625 *г/л*. Цветовая характеристика: $\lambda = 587$; $p = 10{,}0$; $r = 10{,}0$.

Месторождения умбры находятся возле г. Корсунь (УССР), в Житомирской области (Половецкое, Радзивиловка, Пятигорка и др.), в районе реки Енисей близ г. Тюмень, в Туркестане и др.

В табл. 74 приведен химический состав (в %) некоторых умбр.

ТАБЛИЦА 74

Месторождения	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	SiO_2	$CaCO_3$	H_2O	Потери при прокаливании
Корсунское, УССР	25,20	8,40	4,05	34,2	2,70	6,40	16,30
Село Повшанка Житомирской области	33,0	2,7	7,2	—	0,5	5,0	8,5
То же	53,4	2,0	6,9	—	1,8	10,5	17,6
Корник Житомирской области	40,3	4,2	5,9	28,9	7,5	—	17,5
Кипрская умбра	50,15	2,26	13,26	20,74	1,13	10,74	—
Английская умбра	25,76	9,45	6,42	31,56	12,5	—	15,54
Американская умбра	20,13	13,27	9,26	27,56	6,12	10,85	—
Кипрская прокаленная умбра	54,0	6,00	9,50	18,00	7,0	—	5,5

МАРГАНЦОВАЯ КОРИЧНЕВАЯ

Марганцовая коричневая представляет собой руду, содержащую 10—20% окислов марганца (в пересчете на MnO_2).

Оттенок марганцовой коричневой зависит от характера содержащегося в ней окисла марганца [MnO_2, $Mn(OH)_3$, $MnO \cdot OH$] и может колебаться от светло-коричневого до темно-коричневого, переходящего в черный. Так как некоторые марганцовые руды залегают с известняками, в необогащенной руде может содержаться значительное количество углекислого кальция. Маслоемкость марганцовой коричневой составляет 40 и выше, укрывистость 14—30 *г/м²*.

Марганцовая коричневая устойчива к действию щелочей, поэтому ее широко применяют для окрасок по извести, цементу и бетону, а также для изготовления полиграфических, художественных и масляных красок и эмалей.

Месторождения марганцовой коричневой находятся в Грузинской ССР (Чиатурское), УССР (Никопольское) и Башкирской АССР (Улу-Телякское). Руда последнего месторождения содержит 7—12% марганца.

В табл. 75 приведен состав (в %) нескольких образцов Улу-Телякского месторождения.

ТАБЛИЦА 75

Образец	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	SiO_2	CaO	Потери при прокаливании
№ 1	4,04	2,75	15,64	53,86	3,40	19,60
№ 2	3,30	5,80	16,83	49,00	4,55	19,70
№ 3	3,24	5,60	18,34	33,52	18,12	20,94

МИНЕРАЛЬНАЯ КОРИЧНЕВАЯ

Минеральную коричневую получают прокаливанием лимонитовых или сидеритовых руд. Обычно эти руды содержат известняки, сланцевую глину и кварц.

Коричневый цвет пигмента обусловлен присутствием гидрогематита, а также органических веществ, способствующих при прокаливании руды образованию закись-окиси железа, которая вместе с красной окисью железа и дает коричневый оттенок. Содержание окиси железа в этих рудах колеблется в широких пределах — от 28 до 80%. Цвет минеральной коричневой меняется от светлого красновато-коричневого до темного фиолетово-коричневого.

Минеральные коричневые применяются для производства красок и эмалей всех типов.

Типичный состав минеральной коричневой (в%): Fe_2O_3 54,0; Al_2O_3 11,0; SiO_2 29,0; MgO 1,5; CaO 1,5; потери при прокаливании 2.

Уд. вес минеральной коричневой составляет 3,79, маслоемкость 25, укрывистость 15—20 *г/м²*, размер частиц 0,2—30,0 μ, средний

размер частиц 2,0—4,0 μ. Цветовая характеристика: $\lambda = 584$; $p = 47{,}0$; $r = 15{,}4$.

КАССЕЛЬСКАЯ КОРИЧНЕВАЯ

Кассельская коричневая представляет собой бурый уголь, содержащий окислы железа. Кроме того, в ее состав входят гумусовые вещества. Кассельская коричневая имеет аморфную структуру и обладает большой адсорбционной способностью. С масляными связующими она часто образует гель, вследствие чего не пригодна для изготовления масляных красок; обычно ее применяют с клеевыми связующими. Лучшие сорта кассельской коричневой называют *коричневой Ван-Дейка.*

Кассельская коричневая нерастворима в кислотах, но растворима в щелочах. Сухой остаток, получаемый испарением щелочного раствора, называют *ореховой протравой* и употребляют в виде водного раствора для протравы дерева под орех.

Состав кассельской коричневой колеблется в широких пределах. Лучшие сорта ее содержат незначительное количество окислов железа, алюминия и кремния. Их примерный состав (в %): органические вещества 64; Fe_2O_3 1,0; Al_2O_3 2,0; CaO 3,0; H_2O 28,0.

Уд. вес этого пигмента составляет 1,66, маслоемкость 34, насыпной вес 700 *г/л,* размер частиц 1,0—40,0 μ, средний размер частиц 4,0—8,0 μ.

Обычные сорта кассельской коричневой содержат значительное количество окислов железа, а также алюминий и кремний. Их примерный состав (в %): Fe_2O_3 28,6; Al_2O_3 0,5; SiO_2 3,2; CaO 4,5; SO_3 2,7; H_2O 8,2; потери при прокаливании 50,0.

Месторождения кассельской коричневой находятся в Таджикской ССР (Каклянчанский район), в Башкирской АССР (Зилименое), в Киргизской ССР (Акчанкульское), а также в Пензенской, Московской и Горьковской областях.

К природным пигментам может быть отнесен также минерал магнетит, представляющий собой закись-окись железа. Он окрашен в черный цвет и встречается в природе в почти чистом виде (магнитный железняк, магнитная железная руда). Этот минерал кристаллизуется в хорошо образованных кристаллах кубической системы. В качестве пигмента почти не применяется.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ПРИРОДНЫХ ЖЕЛЕЗООКИСНЫХ ПИГМЕНТОВ

Природные пигменты изготовляются обычно на заводах, расположенных вблизи залежей сырья.

Разработка залежей производится большей частью открытым способом и осуществляется силами завода. Добыча сырья проис-

ходит лишь в теплое время года, на зимние месяцы создаются запасы.

Переработку чистых пород руд иногда производят непосредственно на лакокрасочных заводах, куда их доставляют с места добычи.

Минералы и руды, применяемые в качестве сырья для производства пигментов, подвергают механической обработке с целью удаления примесей, перевода руды в тонкодисперсное состояние, а в случае красных пигментов также с целью их дегидратации. Механическая обработка руд заключается в их дроблении, размоле, отмучивании, обжиге, воздушной сепарации и т. д.

Характер обработки может быть весьма различен в зависимости от твердости руды и степени ее загрязненности примесями. Различают два способа переработки природных пигментов — сухой и мокрый.

Сухой способ переработки руд

Сухой способ переработки руд состоит из следующих операций: отбор пустой породы, сушка, дробление, размол, воздушная сепарация.

Отбор пустой породы. Эта операция заключается в отборе камней, известковых включений, корней растений и других посторонних веществ.

Сушка. Сырье содержит значительное количество влаги ($\sim 20\%$). Удаление этой влаги производится при температуре 130—150° в сушилках периодического или непрерывного действия.

Дробление. Дробление руды производится на щековых молотковых дробилках, бегунах или вальцах. Дробилки применяют в случае твердых руд, бегуны — для дробления не очень твердых и глинистых руд, вальцы — для измельчения мягких пород.

Размол. Размалывание руды производится в шаровых, трубчатых, бегунковых, ролико-кольцевых мельницах и дезинтеграторах. Последние пригодны только для предварительного размола, так как не обеспечивают достаточной тонкости пигмента.

В последние годы получил широкое распространение сверхтонкий размол природных пигментов на так называемых струйных мельницах. Такому размолу должен обязательно предшествовать обычный размол руд с сепарацией, так как иначе твердые частицы, содержащиеся в рудах (кремнезем), могут вызвать быстрое истирание мельницы.

Сепарация. Сепарация пигмента производится в воздушных аппаратах, обычно работающих в замкнутом цикле с размалывающим агрегатом. Такая схема обеспечивает автоматический возврат в размольный агрегат крупных частиц, выделенных сепаратором.

В случае производства красных пигментов сушка заменяется прокаливанием при 400—600°. В этом случае процесс состоит из

следующих операций: дробление, прокаливание, размол с воздушной сепарацией.

Прокаливание производится с целью перевода гидратов окиси железа в окись железа, т. е. желтых и коричневых пород в красные, а также для разрушения некоторых органических примесей, содержащихся в породе.

Иногда при прокаливании происходит только незначительное изменение цвета пигмента.

Для прокаливания применяют муфельные или пламенные печи при небольшом масштабе производства и вращающиеся цилиндрические печи — при крупном масштабе производства.

При сухом способе обогащения посторонние примеси не удаляются полностью из пигмента, в связи с чем этот способ применяется только для относительно чистого сырья, а также для сырья с большим удельным весом, которое не удается освободить от примесей отмучиванием.

Сухой способ имеет наибольшее значение при производстве железного сурика и мумии, однако его применяют также при получении других природных пигментов — охр, сиен и умбр.

Мокрый способ переработки руд

Мокрый способ сложнее сухого, но зато пригоден для обогащения более загрязненного сырья; кроме того, этот способ позволяет выделять самые мелкие фракции руды, обладающие наилучшими пигментными свойствами.

Процесс мокрого обогащения состоит из следующих операций: отмучивание, обезвоживание, сушка, размол с сепарацией.

Отмучивание. Отмучивание руд проводят с целью удаления из них примесей (песка, железняка и др.), а также камней и других посторонних веществ. Эта операция, являющаяся одной из самых важных в производстве природных пигментов, основана на различной скорости осаждения из взмученной в воде руды частиц крупных и мелких, с большим и малым удельным весом. В результате отмучивания руда разделяется на фракции, состоящие из различных по величине или удельному весу частиц.

Аппаратура, применяемая для отмучивания, очень разнообразна. В небольших производствах отмучивание производят в нескольких (3—7) железных или деревянных баках, соединенных в одну батарею и расположенных террасообразно. В каждый бак на расстоянии 15—20 *см* от верхнего края вмонтирована сливная труба. В первый (верхний) бак загружают руду и одновременно при размешивании пускают воду. Когда уровень жидкости в этом баке достигает сливной трубы, суспензия начинает переливаться во второй бак, после наполнения второго бака — в третий и т. д. В первом баке на дно осаждаются наиболее крупные и тяжелые частицы (камни, песок), во втором баке — мелкие частицы

пигмента, а также примеси, в третьем и следующих баках — пигмент, не содержащий примесей. Из последнего бака должна вытекать чистая вода.

Во время отмучивания скорость подачи воды необходимо регулировать. Слишком большая скорость способствует увлечению примесей из первых баков в остальные, вследствие чего чистый пигмент получить не удается. Слишком малая скорость вызывает оседание мелких частиц пигмента в первых баках, в результате чего выход его падает. Количество воды должно быть примерно 2—4-кратным к весу загруженной руды. Производительность аппаратуры составляет 250—300 *кг* пигмента на 1 *м*³.

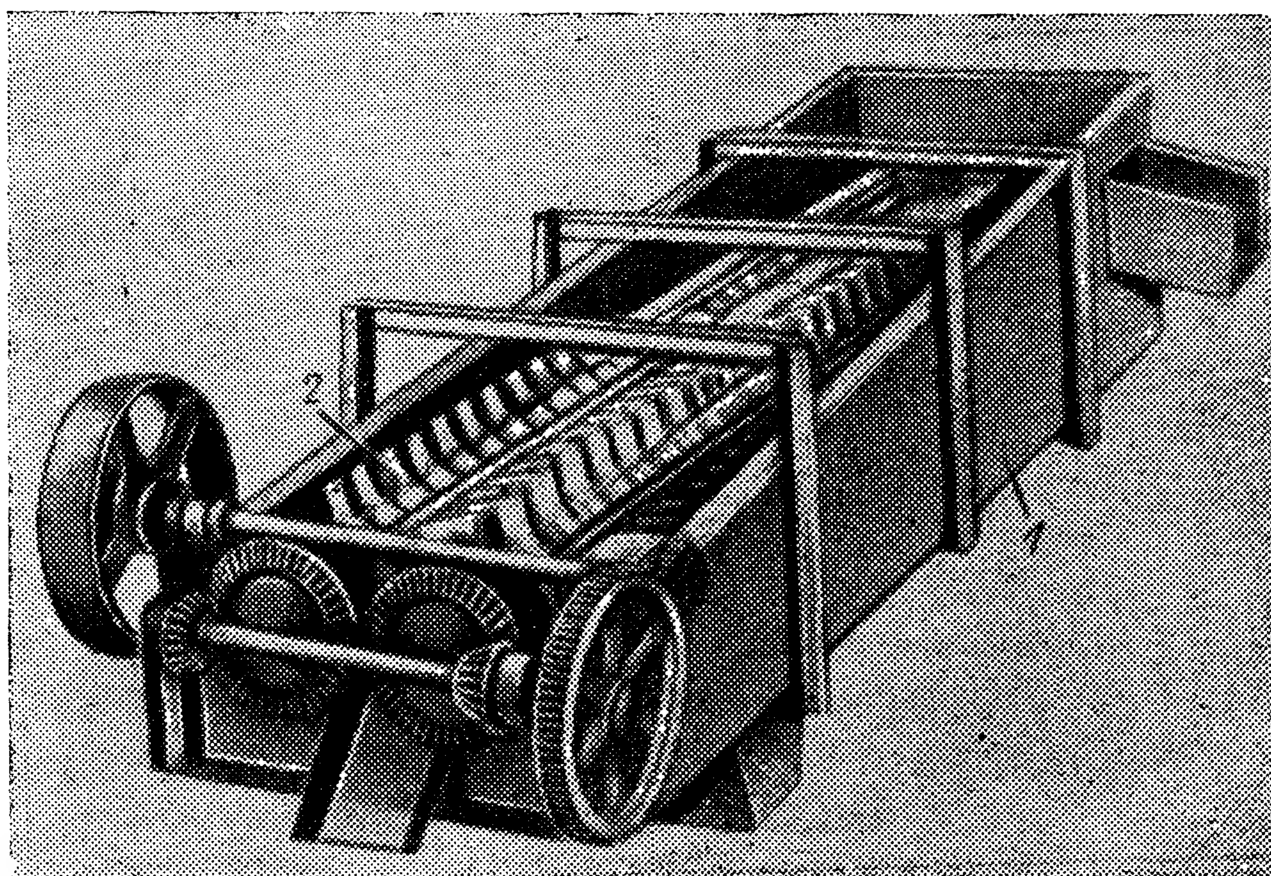


Рис. 140. Наклонная лопастная корытная мойка:
1 — корыто; *2* — лопасти.

В крупных производствах для отмучивания применяют аппараты с большей производительностью: барабанные грохоты, скрубберы и корытные мойки для отделения грубых частиц; концентрационные столы, чашевые и спиральные классификаторы для освобождения от менее грубых примесей; гидравлические классификаторы, конусы и гидроциклоны для получения тонкодисперсной фракции [81]. Наибольшее значение имеют наклонная лопастная корытная мойка, конусные классификаторы и гидроциклоны.

Лопастная корытная мойка (рис. 140) состоит из наклонного корыта *1*, по продольной оси которого расположены один или два вращающихся вала с насаженными на них лопастями *2*. Лопасти расположены под углом 35—45°, чем достигается перемещение материала к верхнему разгрузочному концу корыта и одновременно дезинтеграция. Загрузка породы производится вблизи нижнего конца корыта, которое примерно на ²/₃ длины заполнено водой.

При движении породы в сторону разгрузки она орошается водой, подаваемой под давлением. Избыток воды уходит в слив в нижнем конце корыта и уносит тонкие частицы.

Наклонные мойки имеют длину корыта 5,5—7,5 *м*, ширину 1,2—2,4 *м*, угол наклона 5—10°; число оборотов мешалки составляет 12—15 в минуту.

Конусный классификатор (рис. 141) представляет собой аппарат, состоящий из неподвижного опрокинутого конуса и поплавко-

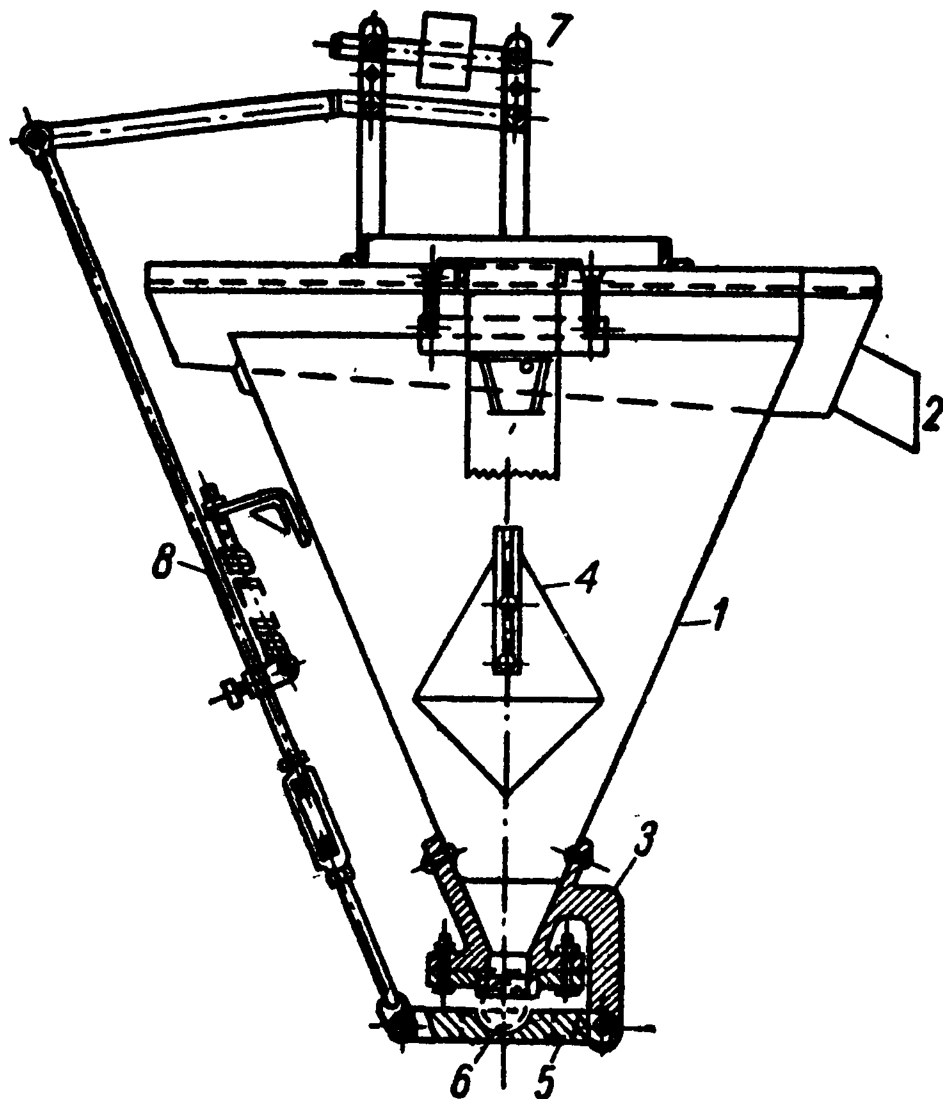


Рис. 141. Конусный классификатор (шламовый):

1 — корпус классификатора; *2* — сливной желоб; *3* — конусная головка; *4* — поплавок; *5* — шарикодержатель; *6* — шарик; *7* — балансир; *8* — контрольная пружина.

вого устройства для автоматической разгрузки осевшего материала (грубых частиц).

Процесс классификации происходит в восходящем потоке воды, возникающем в результате поступления в аппарат пульпы ниже уровня слива.

Корпус *1* классификатора имеет форму усеченного конуса. У его основания с внешней стороны приварен кольцевой сливной желоб *2*. В усеченной части конуса крепится конусная головка *3* со съемной поворотной пластинкой, снабженной одним или двумя гнездами для сменных втулок.

Автоматический разгрузочный механизм представляет собой поплавок *4*, который при помощи рычажной системы приводит в действие шариковый клапан, состоящий из шарикодержателя *5*

и лежащего в его гнезде шарика *6*. Регулировка разгрузочного механизма производится посредством балансира *7* и контрольной пружины *8*.

Преимущества гидроциклона (рис. 142), по сравнению с другими классификаторами, заключаются в простоте устройства и отсутствии движущихся частей, что удешевляет его изготовление и снижает расходы на эксплуатацию.

Пульпа движется через гидроциклон под большим искусственным напором, вследствие чего в нем можно создавать весьма значительные центробежные ускорения для осаждения или разделения наиболее тонких частиц.

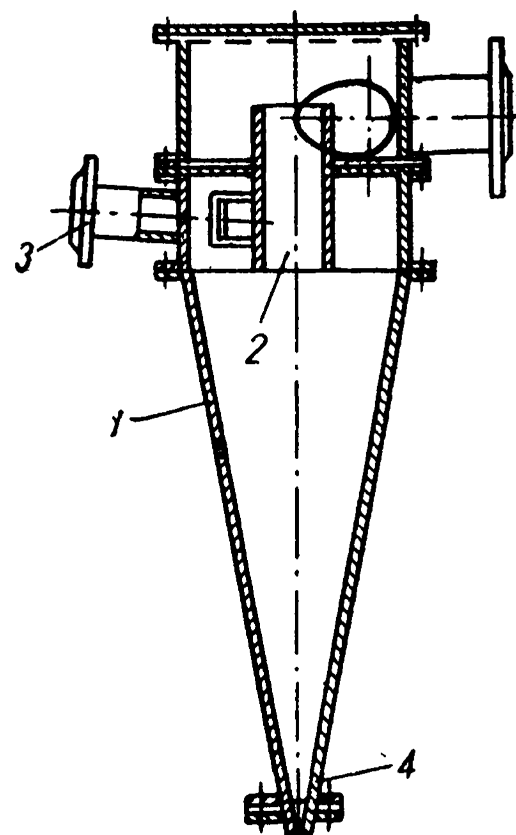


Рис. 142. Конический гидроциклон:

1 — коническая часть; *2* — сливная насадка; *3* — конический патрубок; *4* — разгрузочная насадка.

Питание гидроциклона осуществляется под напором через тангенциальный конический патрубок *3*. Сепарация производится в конической части *1* под действием центробежной силы, заставляющей частицы прижиматься к стенкам конуса. Тяжелая фракция материала выходит из гидроциклона через сменные разгрузочные сопла *4*, легкая фракция — через центральную трубу со сливной насадкой *2*. Находящаяся в центре труба устраняет возможность прямого прохода пульпы к сливному патрубку.

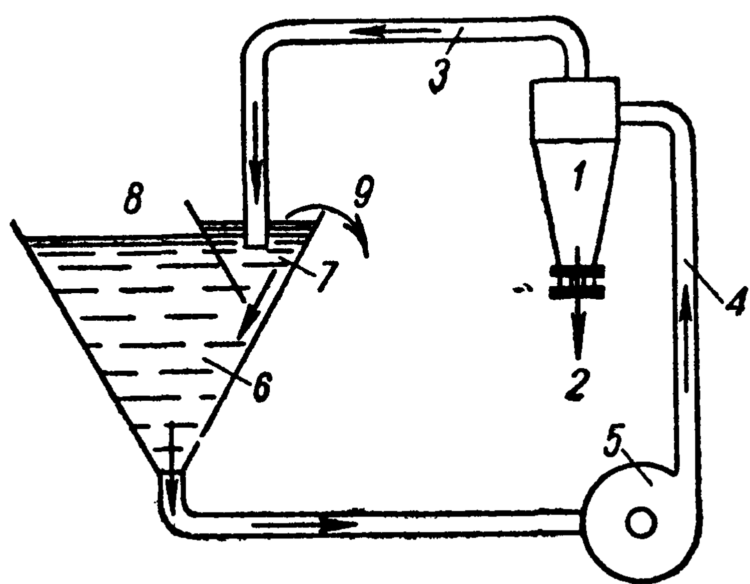


Рис. 143. Схема работы гидроциклона с постоянным по объему пульпы питанием:

1 — гидроциклон; *2* — сгущенный продукт (шлам); *3* — трубопровод для слива; *4* — трубопровод для питания гидроциклона; *5* — центробежный насос; *6* — зумпф питания; *7* — камера для возврата слива; *8* — исходное питание; *9* — избыточный слив.

Работа гидроциклона регулируется изменением давления подачи пульпы и диаметра разгрузочного сопла.

На рис. 143 показана схема работы гидроциклона с постоянным по объему пульпы питанием [81].

Из конусных классификаторов или гидроциклонов обогащенное сырье попадает в отстойные бассейны или в сгустители.

Обезвоживание и сушка. Природные пигменты очень плохо фильтруются. Поэтому обезвоживание происходит в два приема. Сначала отделяют основную массу воды в отстойниках или непрерывно действующих сгустителях. При этом для ускорения осаждения пигмент коагулируют небольшим количеством хлористого кальция, сернокислого алюминия или органических коагулянтов. Затем суспензию,

содержащую 40—50% сухого вещества при переработке глинистых пород и до 70% при переработке кремнеземистых пород, направляют на дальнейшее обезвоживание на нутч-фильтрах, фильтрпрессах или барабанных вакуум-фильтрах.

Пигмент, отделенный от большей части воды, сушат в сушилках периодического или непрерывного действия. Температура сушки не должна превышать 100—110°.

Размол и сепарация. Эти операции производят для освобождения пигмента от комочков, образовавшихся во время сушки. Для измельчения применяют дезинтеграторы, а для просева — бураты. Наилучшие результаты получаются при размоле в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с воздушным сепаратором. При мокром способе руду перед отмучиванием часто подвергают мокрому размолу в шаровых мельницах.

Мокрое обогащение применяется для глинистых пород, употребляемых в качестве сырья для получения охр, сиен и умбр, так как они содержат крупнозернистые примеси (песок, растительные примеси, включения других пород), которые должны быть полностью удалены из пигмента.

На рис. 144 приведена схема получения природных железоокисных пигментов по сухому способу.

Железный сурик, мумия и другие природные пигменты транспортируются со склада в цех с помощью грейферного автопогрузчика *1*. Сырье, после дробления на щековой дробилке *2* (или минуя ее, если в породе не содержится крупных кусков), подается непрерывно скребковым транспортером *3* в барабанную сушилку *5*, обогреваемую топочными газами.

Газы эти образуются в топке *4* в результате сжигания генераторного газа или твердого топлива.

Сушка производится прямотоком. Высушенный продукт транспортерной трубой *6* и элеватором *7* подается через электромагнитный сепаратор *8* в бункер *9*, питающий бегунковую мельницу *10* с встроенным в нее воздушным сепаратором. Увлекаемые из мельницы вентилятором *11* размолотые частицы разделяются в сепараторе, причем крупные частицы возвращаются на домалывание, а тонкие выделяются из воздушной суспензии в циклоне *12*, откуда поступают в бункер *13*. Мельница работает в замкнутом воздушном цикле. Избыток воздуха выводится из системы через всасывающий фильтр *15* и вентилятор *16*.

Пигмент, увлекаемый из сушилки топочными газами, улавливается в циклоне *17* и возвращается в производственный процесс. Перед выбросом в атмосферу топочные газы подвергаются дополнительной мокрой очистке в циклоне с водяной пленкой *18* и отсасываются в атмосферу вентилятором *19*.

Для прокалки природных пигментов применяется вращающаяся барабанная печь. В этом случае сырье и топочные газы

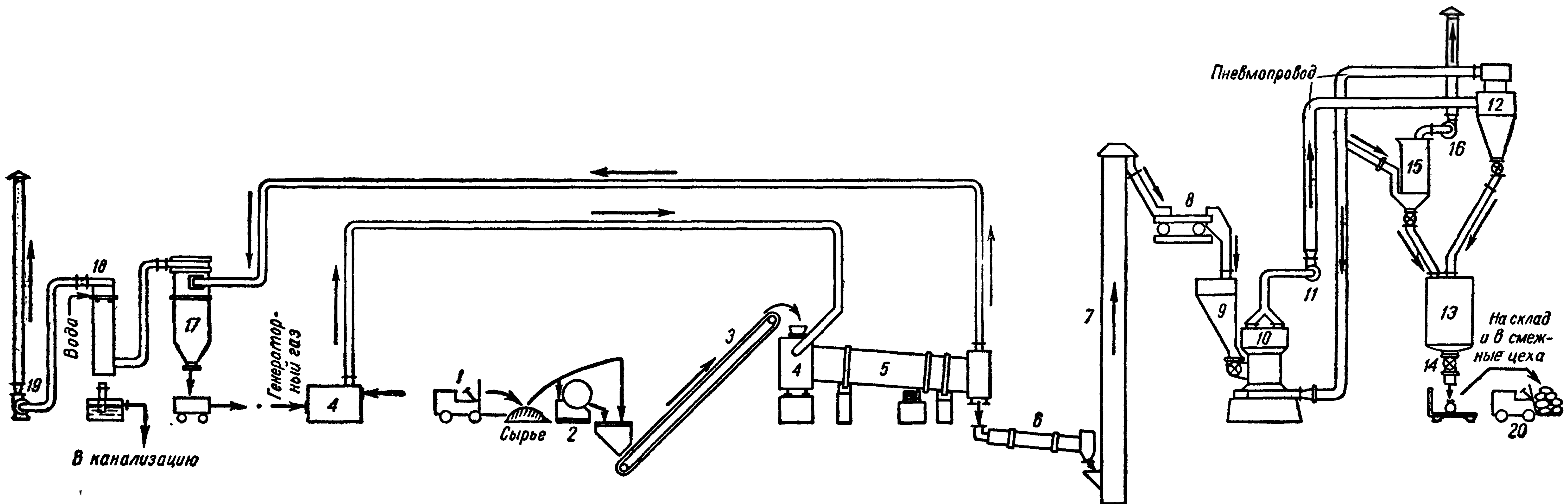


Рис. 144. Схема получения природных железоокисных пигментов по сухому способу:

1 — грейферный автопогрузчик; *2* — щековая дробилка, *3* — скребковый транспортер, *4* — топка; *5* — сушильный барабан; *6* — транспортерная труба; *7* — ковшевой элеватор; *8* — электромагнитный сепаратор; *9* — бункер, *10* — мельница, *11*, *16*, *19* — вентиляторы *12* — циклон, *13* — бункер для готовой продукции; *14* — ячейковый питатель; *15* — рукавный фильтр, *17* — мультициклон; *18* — пленочный циклон; *20* — аккумуляторный погрузчик.

движутся противотоком. Весь остальной производственный цикл сохраняется.

Качество природных железоокисных пигментов должно удовлетворять следующим требованиям (табл. 76).

ТАБЛИЦА 76

Показатели	Охра сухая			Мумия естественная сухая			Сурик железный сухой	Умбра коричневая сухая
	охра высшего сорта	охра отмученная	охра неотмученная	мумия бокситная	мумия светлая	мумия темная		
Окислы железа (в пересчете на сухое вещество) в %, не менее	18	18	12	17	20	35	75	Не более 48
Потери при прокаливании в %, не более	10	10	10	—	—	—	—	1
Реакция водной вытяжки	Нейтральная							
Растворимых солей в %, не более	2	2	2	1,5	1,5	1,5	1	2
Растворимых солей железа в %, не более	—	—	—	—	Следы	—	0,0001	—
Влаги в %, не более	5	5	5	3	3	3	3	3
Остаток на сите с 4900 *отв/см*^{2} в %, не более	0,5	0,5	2	2	2	2	3	2
Укрывистость в *г/м*^{2}, не более	65	70	90	60	45	30	20	40

Примечание. В настоящее время лимитируется остаток на сите с 16 000 *отв/см*^{2} при тех же показателях.

Глава XVIII

СВИНЦОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Большинство соединений свинца бесцветно и только некоторые окрашены в желтый или оранжевый цвет, обычно мало интенсивный.

В прошлом веке свинцовые пигменты применялись довольно широко, но затем их стали вытеснять другие, более интенсивно окрашенные.

К соединениям свинца, потерявшим свое значение в качестве пигментов, относятся:

1) глет (окись свинца) PbO, окрашенный в бледно-желтый или бледно-оранжевый цвет;

2) минеральная желтая (хлорокись свинца) примерного состава $PbO \cdot 7PbCl_2$, окрашенная в блеклый светло-желтый цвет.

Глет применяется лишь в качестве сырья для изготовления всех пигментов, в состав которых входит свинец.

В настоящее время свинцовые пигменты употребляются главным образом для изготовления грунтовочных и антикоррозионных красок. Наибольшее значение имеют следующие пигменты:

1) свинцовый сурик Pb_3O_4, окрашенный в оранжевый цвет;

2) плюмбат кальция $2CaO \cdot PbO_2$, окрашенный в блекло-желтый цвет;

3) цианамид свинца $PbCN_2$, окрашенный в ярко-желтый цвет.

Плюмбат кальция и цианамид свинца вошли в практику сравнительно недавно.

Некоторое значение в качестве пигмента для керамических и художественных красок имеет неаполитанская желтая (сурьмянокислый свинец) $Pb(SbO_3)_2 \cdot nPbO$, окрашенная в блеклый светло-желтый цвет.

Следует отметить, что свинцовые окислы — глет и сурик — приобрели большое значение в аккумуляторной промышленности.

НЕАПОЛИТАНСКАЯ ЖЕЛТАЯ

Состав, свойства и области применения

Неаполитанская желтая представляет собой свинцовую соль сурьмяной кислоты; ее состав не является постоянным и в общем виде может быть представлен формулой $Sb_2O_5 \cdot nPbO$. Обычно

в состав неаполитанской желтой входит также окись цинка или магния.

Цвет неаполитанской желтой довольно блеклый и колеблется от светлого зеленовато-желтого до розовато-оранжевого в зависимости от состава и температуры прокаливания.

Неаполитанская желтая является укрывистым пигментом. Она обладает высокой светостойкостью и лишь при длительном воздействии света темнеет. К действию сероводорода весьма чувствительна.

Вследствие блеклого цвета, низкой интенсивности и чувствительности к действию сероводорода, неаполитанская желтая находит ограниченное применение для производства масляных художественных красок. В значительно больших количествах она применяется в качестве краски для керамических изделий.

Химические основы процесса

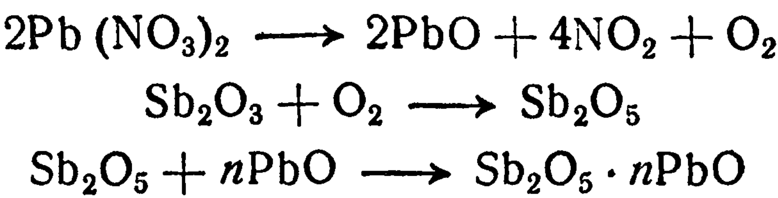
Сурьмяная кислота не является соединением постоянного состава. Осажденная кислота имеет характер геля; содержание воды в ней колеблется в зависимости от условий получения, причем после удаления избыточной воды обычно не получается продукт простого стехиометрического состава. Только при высокой температуре получается соединение определенного состава $Sb_2O_5 \cdot {}^8/_3H_2O$. Непостоянство состава характерно также и для солей сурьмяной кислоты, в частности для солей свинца [82, 83].

Неаполитанской желтой приписывается состав $Pb(SbO_3)_2$, $Pb_3(SbO_4)_2$ или $Pb_2Sb_2O_7$. Наиболее правильной следует считать формулу $Pb_2Sb_2O_7$ ($Sb_2O_5 \cdot 2PbO$). Это подтверждается сходством кристаллической структуры синтезированного соединения $Pb_2Sb_2O_7$ и неаполитанской желтой: кубическая система с a = 10,44 Å. Напротив, синтезированное соединение $Pb(SbO_3)_2$ кристаллизуется в гексагональной системе; константы его решетки: a = 5,287 Å, c = 5,364 Å [84].

Интересно отметить, что минерал биндгемит, представляющий собой сурьмянокислый свинец, идентичен пиросурьмянокислому свинцу $Pb_2Sb_2O_7$ и также кристаллизуется в кубической системе.

Для производства неаполитанской желтой применяют трехокись Sb_2O_3, которая является наиболее доступным соединением сурьмы. Трехокись сурьмы смешивают с соединениями свинца и окислителями и прокаливают при высокой температуре. В качестве соединений свинца применяют глет, свинцовые белила, сурик и азотнокислую соль, а в качестве окислителей — азотнокислые соли калия, натрия или аммония (реже — хлорноватокислые соли калия или натрия). Следует отметить, что азотнокислый свинец и сурик выполняют также функцию окислителя.

Обычно к смеси трехокиси сурьмы и соединения свинца добавляют окись цинка, магния или алюминия (преимущественно первую). Иногда в состав смеси вводят также флюс, например хлористый натрий. При прокаливании происходит диссоциация соединения свинца (за исключением глета), окисление трехокиси сурьмы в пятиокись и образование свинцовой соли сурьмяной кислоты. Эти реакции могут быть представлены следующими схематическими уравнениями:



$$2Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

$$Sb_2O_3 + O_2 \longrightarrow Sb_2O_5$$

$$Sb_2O_5 + nPbO \longrightarrow Sb_2O_5 \cdot nPbO$$

Роль окиси цинка или окиси магния, добавляемых к шихте перед прокаливанием, в литературе не освещена. Можно предполагать, что они ускоряют окисление трехокиси сурьмы в пятиокись и препятствуют разложению пятиокиси сурьмы на четырехокись, что имеет место при высокой температуре. Стабилизация пятиокиси сурьмы, возможно, обусловлена тем, что окись цинка или магния вступает с ней в соединение типа $Sb_2O_5 \cdot ZnO$. Это соединение затем реагирует с солью свинца с образованием свинцовой соли $Sb_2O_5 \cdot nPbO$.

Соотношение между реагентами устанавливается на основе практических данных.

В табл. 77 приведены рецептуры (в вес. ч.), применяемые для получения неаполитанской желтой.

ТАБЛИЦА 77

Состав	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Трехокись сурьмы Sb_2O_3	100	100	100	100	100	100
Глет PbO	—	—	—	—	202	224
Сурик Pb_3O_4	—	135	138	120	—	—
Азотнокислый свинец $Pb(NO_3)_2$	222	34,2	—	40	—	—
Азотнокислый калий KNO_3	5,83	16,6	—	—	—	—
Азотнокислый натрий $NaNO_3$	—	—	13,8	—	—	—
Азотнокислый аммоний NH_4NO_3	—	—	—	—	—	115
Хлорноватокислый натрий $NaClO_3$	—	—	—	—	38,6	—
Окись цинка ZnO	38,6	116	72	32	—	—
Окись магния MgO	—	—	—	—	38,6	29
Гидрат окиси алюминия $Al(OH)_3$	—	—	6	—	—	—
Хлористый натрий $NaCl$	—	—	—	40	—	—

Технологический процесс

Технологический процесс получения неаполитанской желтой состоит из следующих операций:

1) приготовление шихты;
2) прокаливание шихты;

3) размол;
4) промывка и фильтрация;
5) сушка промытого продукта.

Шихта приготовляется путем смешения сухих реагентов в шаровой мельнице или смесителе любого типа (например, двухлопастном) и просеивания полученной массы.

Прокаливание производится в тоннельной или муфельной печи, причем температура процесса может колебаться в довольно широких пределах в зависимости от состава шихты и оттенка получаемого пигмента.

При прокаливании в тоннельной печи шихту загружают в шамотные тигли или противни, которые затем устанавливают на специальные платформы, передвигаемые по рельсам внутри печи. Температура в горячей зоне печи 1000—1050°, у выхода 250°; время пребывания шихты в печи 15 час. Вместо шамотных тиглей можно применять контейнеры из нихромовой стали.

При использовании муфельной печи шихта загружается слоем 2,5—5,0 *см* на под или в капсюли (диаметр 20—25 *см*, высота 2,5—3,0 *см*) и прокаливается в течение 3—4 час. при 750° (для рецептуры № 3) или 900° (для рецептур № 3 и 6).

Прокаленная шихта подвергается мокрому размолу в шаровой мельнице (на 100 *кг* продукта берут обычно 60 *л* воды), после чего ее промывают, фильтруют и сушат. Промывка обычно производится декантацией, так как масса очень легко отстаивается. Иногда прокаленный продукт промывают несколько раз водой, после чего обрабатывают его раствором щелочи (на 100 *кг* продукта берут 20 *кг* 45% раствора $NaOH$), вновь промывают до нейтральной реакции, фильтруют, сушат и размалывают.

Иногда неаполитанскую желтую получают путем прокаливания трехокиси сурьмы со свинцовыми белилами и хлористым свинцом без добавления окиси цинка или магния. Возможно, что при работе по этому методу получается смесь неаполитанской и минеральной желтой.

Ниже приведены соотношения (в вес. ч.) между реагентами, принятые на практике:

№ 1		№ 2	
Трехокись сурьмы	100	Трехокись сурьмы	100
Свинцовые белила	380	Свинцовые белила	560
Азотнокислый свинец	60	Хлористый аммоний	53
Хлористый свинец	103	Сернокислый натрий	110

При работе по первой рецептуре трехокись сурьмы смешивают со свинцовыми белилами и затем добавляют к ним раствор азотнокислого свинца в 200 *л* воды и свежеприготовленную пасту хлористого свинца. Массу тщательно перемешивают и сушат при 60°. Для прокаливания шихту располагают тонким слоем на поду муфельной печи, постепенно (в течение ~4 час.) повышают темпера-

туру печи до 550° и выдерживают при этой температуре короткое время (~0,5 часа). Прокаленный продукт промывают декантацией, обрабатывают 6% раствором NaOH, вновь промывают до нейтральной реакции и сушат.

При работе по второй рецептуре растворяют хлористый аммоний в 300 *л* воды при 50°, добавляют свинцовые белила, размешивают длительное время (~24 часа), вводят трехокись сурьмы и продолжают размешивание, причем время от времени нагревают суспензию до кипения. Затем ее фильтруют, сушат и смешивают

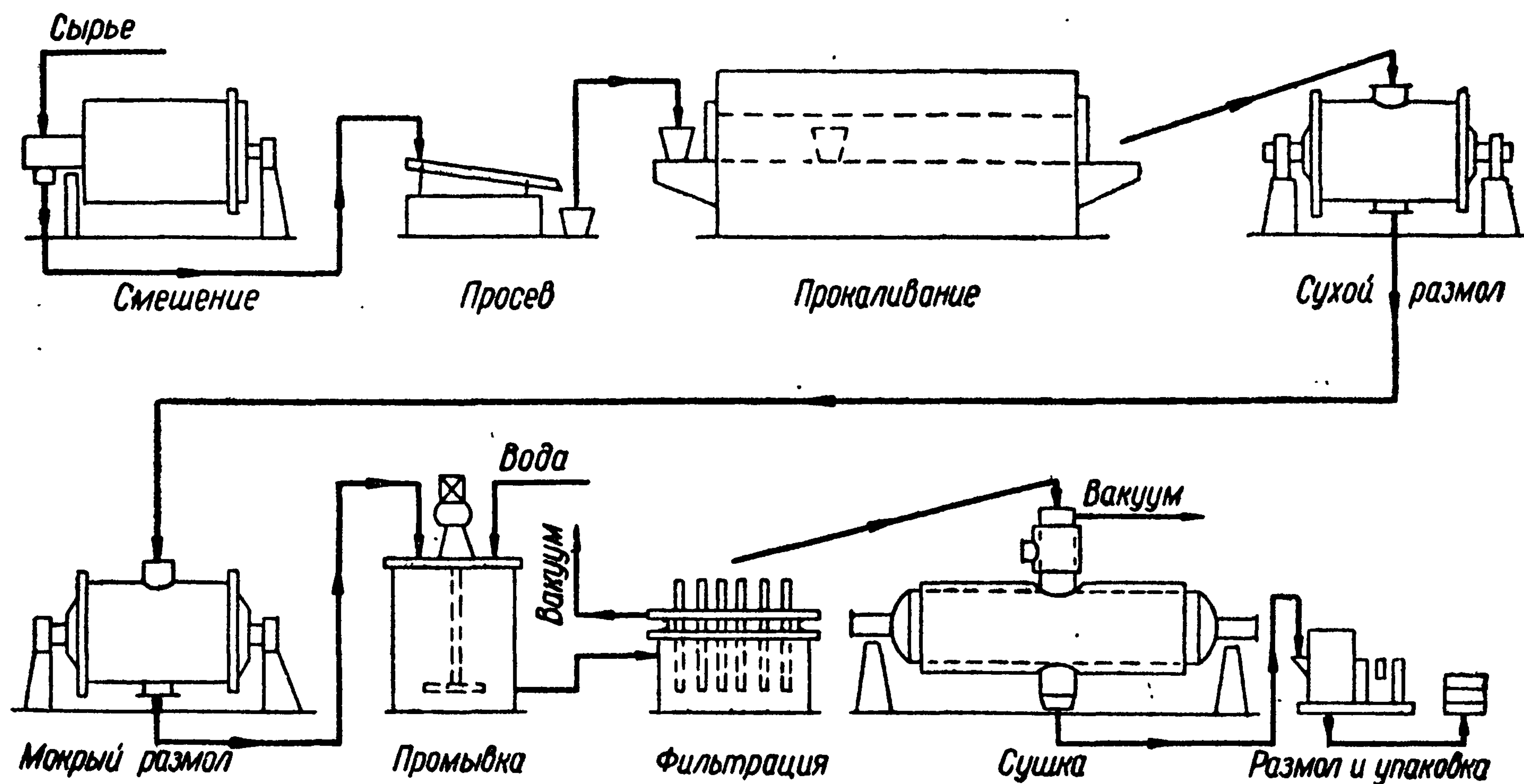


Рис. 145. Схема получения неаполитанской желтой.

с сернокислым натрием из расчета 17 вес. ч. Na_2SO_4 на 100 вес. ч. сухой смеси. Полученную шихту прокаливают и обрабатывают в описанных выше условиях.

На рис. 145 приведена технологическая схема получения неаполитанской желтой.

ЦИАНАМИД СВИНЦА

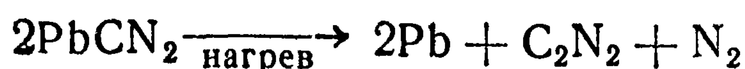
Состав, свойства и области применения

Цианамид свинца представляет собой пигмент лимонно-желтого цвета состава $PbCN_2$. Его удельный вес 6,0—6,2, насыпной вес 800—1100 *г/л*, маслоемкость 18—24, время высыхания масляной пленки 8—10 час.

Частицы пигмента состоят из игольчатых кристаллов [85] шириной 0,5—1,0 μ, длиной 1—2 μ, иногда до 5 μ (рис. 146).

В воде цианамид свинца практически нерастворим, однако подвергается очень медленному гидролизу с образованием окиси свинца и аммиака или углекислого аммония [86]. В разбавленных минеральных кислотах растворяется легко.

В процессе нагревания цианамид свинца разлагается при 250°. В вакууме или в среде инертного газа продуктами разложения являются азот, C_2N_2 и свинец, на воздухе — азот, C_2N_2, CO_2 и окислы свинца. Реакция, протекающая при разложении, может быть представлена уравнением:



$$2PbCN_2 \xrightarrow{\text{нагрев}} 2Pb + C_2N_2 + N_2$$

На воздухе свинец полностью окисляется в PbO_2 (при 350°) или Pb_3O_4 (при 500°), а C_2N_2 частично окисляется в CO_2.

Цианамид свинца обладает высокими малярно-техническими свойствами: укрывистостью (50—60 *г/м*²), интенсивностью, светостойкостью и устойчивостью к атмосферным воздействиям. Так, масляные и клеевые накраски остаются без изменений при облучении под кварцевой лампой в течение 12—15 час., а нитролаковые — в течение 40 час. Остаются без изменения также накраски, подвергнутые экспозиции на крыше в течение длительного времени (5—6 месяцев).

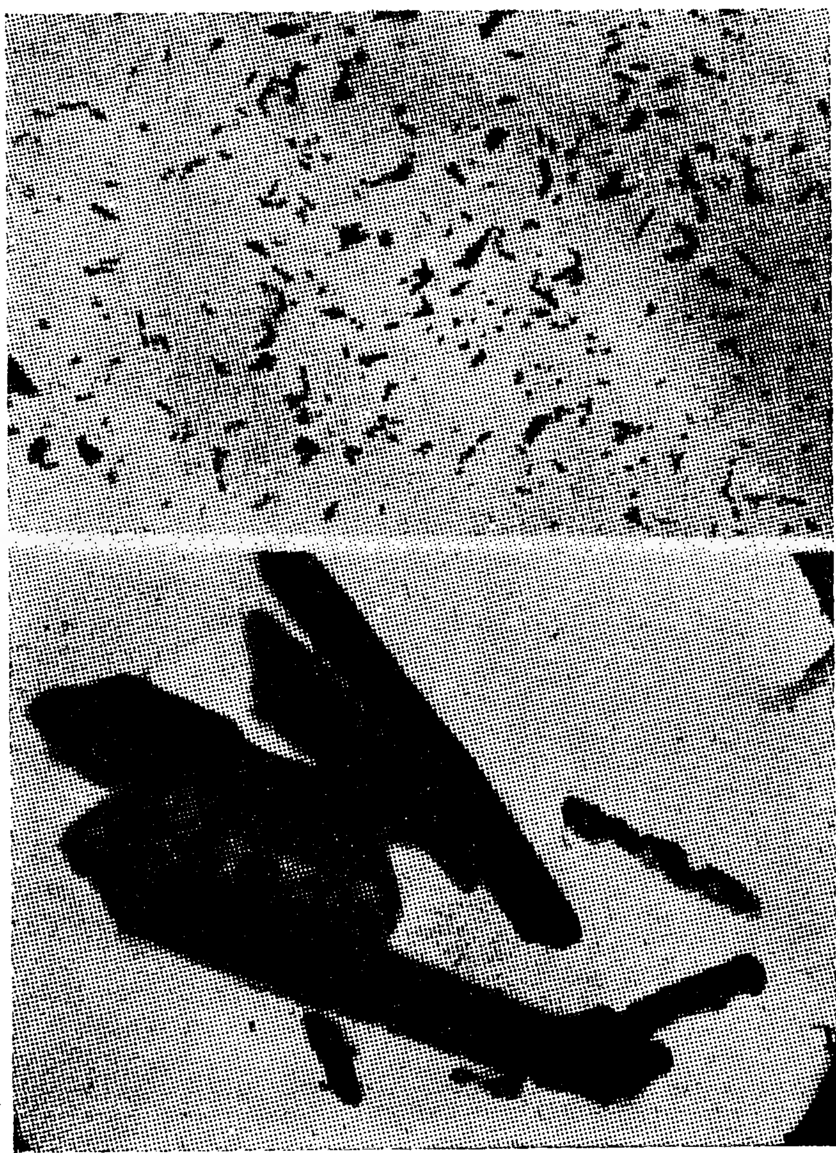


Рис. 146. Цианамид свинца под микроскопом (× 1000) и электронным микроскопом (× 9000).

Свинцовые крона при аналогичных испытаниях изменяются очень сильно — становятся грязно-зелеными или коричневыми.

Цианамид свинца, подобно свинцовому сурику, обладает способностью к нейтрализации слабых кислот (угольной, муравьиной, уксусной) и к взаимодействию с жирными кислотами с образованием свинцовых мыл. Присутствие свинцовых мыл определяет хорошую твердость и эластичность пленок, их адгезию и химическую стойкость, так как эти мыла нерастворимы в маслах и в продуктах, образующихся при высыхании масел, совершенно нерастворимы в воде и не набухают. Склонность цианамида свинца к мылообразованию не приводит, однако, к загустеванию красок и затруднениям при окраске, так как реакция происходит только в пленке при доступе воздуха [87].

Цианамид свинца обладает высокими антикоррозионными свойствами, приближаясь в этом отношении к свинцовому сурику. Грунтовочные краски на основе цианамида свинца не только предохраняют от коррозии, но и препятствуют ее распространению даже

в тех случаях, когда изделие до окрашивания было слегка покрыто ржавчиной.

Высокая устойчивость цианамида свинца против коррозии обусловлена не только его способностью к мылообразованию, но также и к щелочному пассивированию, которое сохраняется в течение длительного времени [88].

В табл. 78 показано изменение pH масляной пленки пигментов — цианамида свинца, свинцового сурика и цинковых белил — при их старении в течение 6 лет. Как видно из таблицы, масляная пленка цианамида свинца остается щелочной в течение всего времени испытания.

ТАБЛИЦА 78

Длительность старения, годы	pH масляной пленки		
	свинцового сурика	цинковых белил	цианамида свинца
0	8,2—9,4	8,5	8,0
2,5	4,7—7,5	8,8	7,9
6,0	5,4	4,0	8,3

Следует все же отметить, что пленки на основе цианамида свинца набухают несколько сильнее и легче разрушаются под действием морской воды и водяных паров, содержащих сернистый ангидрид, чем пленки на основе свинцового сурика. Так, например, испытания в 3% растворе хлористого натрия показали, что однослойные покрытия дают точечную коррозию для красок на основе цианамида свинца через 3 дня, а на основе свинцового сурика через 10 дней; трехслойные же покрытия при этом совершенно не корродируют.

Более сильное набухание пленок на основе цианамида свинца объясняют образованием в них некоторого количества аммониевых мыл в результате взаимодействия жирных кислот с $(NH_4)_2CO_3$, образующимся при гидролизе $PbCN_2$.

Цианамид свинца не оседает и не расслаивается в красках, что объясняется, в основном, игольчатой структурой его частиц.

Цианамид свинца в чистом виде и в смеси с наполнителями — тяжелым шпатом, железным суриком и др. — применяется для грунтовочных и наружных покрытий при окраске железнодорожных вагонов, трамваев, морских судов, мостов и т. п. При правильном нанесении такие покрытия сохраняются в хорошем состоянии в течение 12—16 лет.

Химические основы процесса

Цианамид свинца представляет собой свинцовую соль цианамида $NCNH_2$. Его можно рассматривать также как производное циановой кислоты HCNO, которая существует в двух изомерных формах: циановой $HO—C{\equiv}N$ и изоциановой $O{=}C{=}NH$.

Если в циановой кислоте заменить гидроксил на амидную группу, а в изоциановой — кислород на имидную группу, то получатся амид циановой или имид изоциановой кислоты, которые являются изомерами. Водород в этих соединениях может замещаться металлами, в частности свинцом, с получением цианамида свинца, структура которого, таким образом, может быть представлена формулами N≡C—NPb или Pb<(N)(N)>C. Какой формуле следует отдать предпочтение — неизвестно; возможно, что между обеими структурами имеет место равновесие.

Цианамид свинца получается из цианамида кальция взаимодействием его раствора с солью свинца [89].

Цианамид кальция получается нагреванием при высокой температуре (~1000°) в струе азота смеси извести и угля. При этом получается технический продукт, содержащий значительное количество примесей — окиси кальция, карбида кальция, угля и сернистых солей. Ниже приводим для примера состав (в %) такого продукта:

Цианамид кальция $CaCN_2$	60,8
Карбид кальция CaC_2	4,0
Окись кальция CaO	18,0
Уголь	11,0
Сернистые соли (в пересчете на серу)	0,5—0,8

Цианамид кальция легко растворяется в воде, причем при нагревании проявляет склонность к разложению на углекислый кальций и аммиак:



$$CaCN_2 + 3H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2NH_3$$

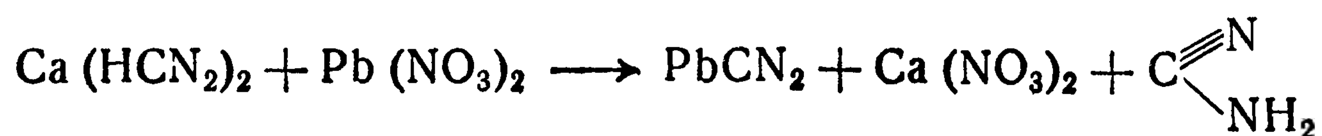
В присутствии щелочи и при кипячении, а также под действием водяных паров происходит полное разложение, при более низкой температуре — частичное.

На холоду отщепление азота не имеет места; при этом происходит лишь гидролиз с образованием кислой соли — монокальциевого цианамида:



$$2CaCN_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(HCN_2)_2 + Ca(OH)_2$$

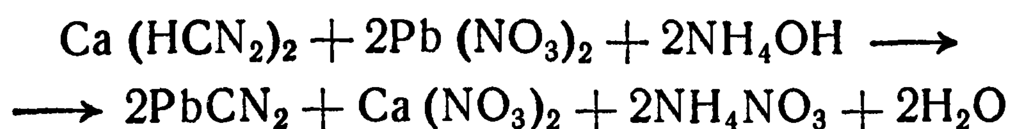
При обработке этой кислой соли солью свинца выпадает нормальный цианамид свинца:



$$Ca(HCN_2)_2 + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbCN_2 + Ca(NO_3)_2 + C{\equiv}N(NH_2)$$

При этом используется лишь часть цианамида; другая часть его остается в растворе и теряется. Если же к раствору цианамида добавить определенное количество щелочи, например аммиака

или соды, и лишь затем соль свинца, то весь цианамид выделяется в виде свинцовой соли:



$$Ca(HCN_2)_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2NH_4OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2PbCN_2 + Ca(NO_3)_2 + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$$

При нейтрализации содой обычно получают вначале раствор цианамида натрия



$$Ca(HCN_2)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaHCN_2$$

и лишь затем сочетают его с солью свинца.

При обработке кислой соли без добавления аммиака наилучшее соотношение между реагентами: 5 молей соли свинца на 4 моля цианамида кальция; при этом получается пигмент хорошего цвета с высокой укрывистостью. pH маточного раствора составляет 7,2—7,3 [90].

В присутствии аммиака или соды соотношение между реагентами берется стехиометрическое.

Технологический процесс

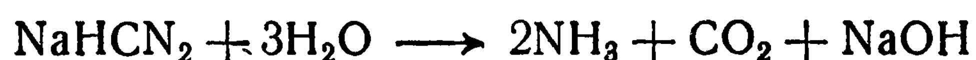
Технологический процесс получения цианамида свинца состоит из следующих операций:

1) приготовление раствора соли свинца;
2) приготовление раствора цианамида кальция или натрия;
3) осаждение пигмента;
4) промывка, сушка и упаковка пигмента.

Из солей свинца применяют уксуснокислую или азотнокислую (условия их приготовления были описаны выше — см. стр. 320—324); концентрация соли обычно составляет ~ 20—25%.

Раствор цианамида получают обработкой технического цианамида кальция (плава) при температуре 20—30° и постоянном размешивании 4—5-кратным количеством воды. К плаву при выщелачивании добавляют соду, а также металлический цинк, который реагирует с растворимыми сернистыми солями с образованием нерастворимого сернистого цинка; эта реакция протекает в нейтральной или слабощелочной среде при pH ≈ 7,0.

Размешивание плава с водой продолжают в течение 6—8 час.; более длительное размешивание нежелательно во избежание разложения цианамида натрия, которое происходит по реакции:



$$NaHCN_2 + 3H_2O \longrightarrow 2NH_3 + CO_2 + NaOH$$

Извлечение цианамида натрия из плава составляет примерно 80—85%.

Полученный раствор цианамида натрия освобождают фильтрованием от нерастворимых примесей (уголь, известь), от углекислого кальция и сернистого цинка, образовавшихся при выщелачивании, а также от непрореагировавшего цинка, который затем возвращают в цикл.

Иногда выщелачивание производят без добавления соды, т. е. получают раствор цианамида кальция. В этом случае нейтрализацию производят аммиаком, который добавляют к чистому раствору $Ca(HCN_2)_2$ после фильтрования.

Концентрация раствора цианамида обычно составляет 50 *г/л* CN, но иногда используют значительно более разбавленные растворы.

Осаждение цианамида свинца производят путем постепенного добавления щелочного раствора цианамида натрия (или кальция) в раствор соли свинца или, наоборот, соли свинца в щелочной раствор цианамида; иногда вначале сливают растворы цианамида

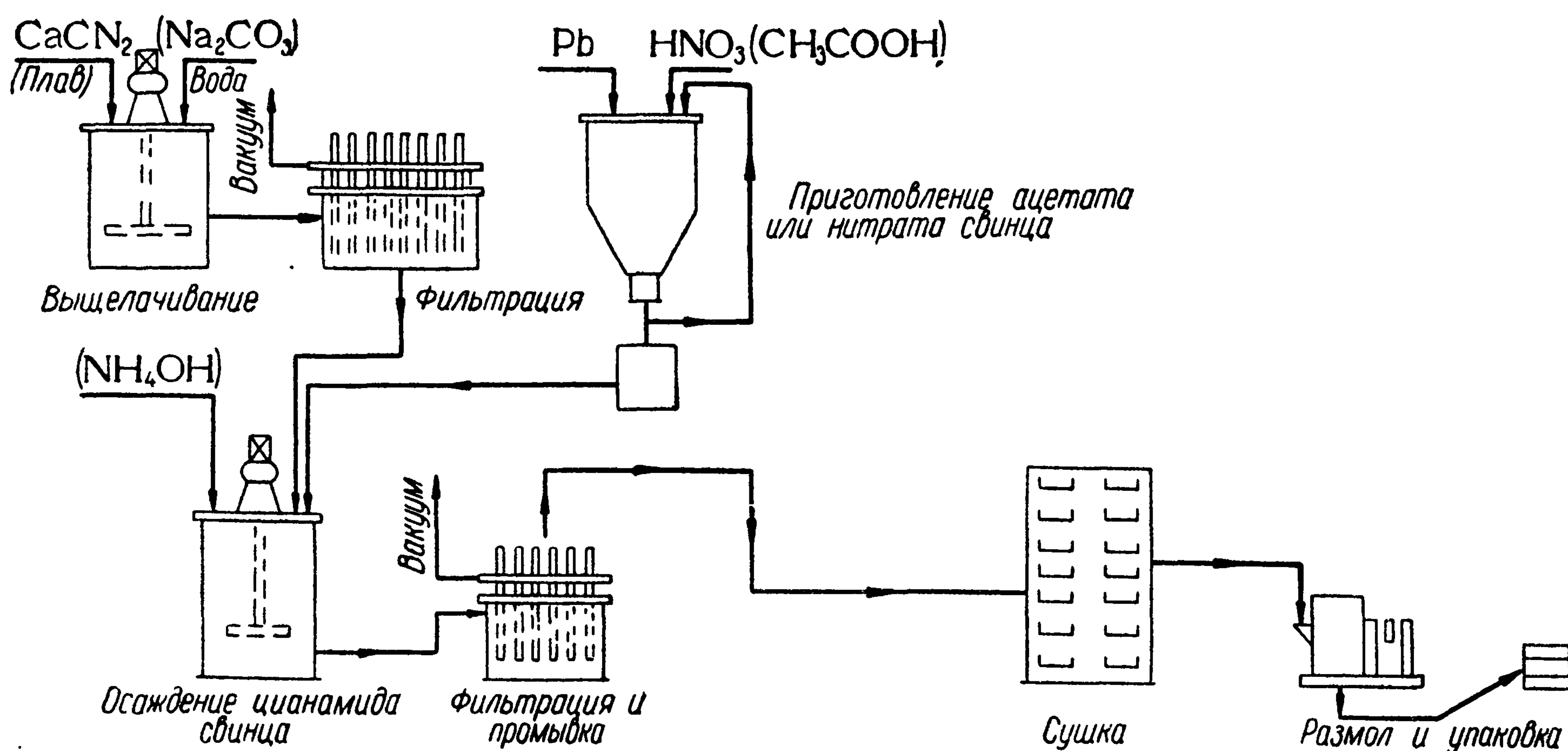


Рис. 147. Схема получения цианамида свинца.

кальция и соли свинца и лишь затем добавляют аммиак. Количество соли свинца, необходимое для осаждения раствора цианамида, определяют путем титрования пробы. В маточном растворе обычно оставляют небольшой избыток соли свинца.

pH раствора после осаждения составляет 7 при нейтрализации содой и 9 при нейтрализации аммиаком.

В первый момент после слива растворов соли свинца и цианамида выпадает аморфный осадок бледно-кремового цвета, который не является пигментом; лишь при дальнейшем перемешивании (~2 час.) осадок становится кристаллическим, приобретает лимонно-желтый цвет и все свойства, характерные для пигмента. Затем осадок промывают декантацией или репульпацией и сушат при 60°.

Примерное соотношение между реагентами (в вес. ч.):

Азотнокислый свинец $Pb(NO_3)_2$	210
Цианамид кальция в виде плава с содержанием 60% $CaCN_2$ (извлечение 80%)	100
Сода Na_2CO_3	69

Выход готового пигмента составляет 150 вес. ч.

Вместо азотнокислого свинца можно применять $Pb(CH_3COO)_2$, а вместо соды — NH_4OH; количество аммиака колеблется в широких пределах — от 12 до 35 *кг* NH_3 на 100 *кг* технического цианамида кальция.

Аппаратура, применяемая для получения цианамида свинца, состоит из баков для выщелачивания плава и приготовления раствора соли свинца, реактора, фильтра и сушилки.

На рис. 147 приведена технологическая схема получения цианамида свинца.

Расход сырья для изготовления 1 *т* пигмента составляет (в *кг*):

Соль свинца (в пересчете на PbO)	1000
Азотная кислота (100%)	300
Цианамид кальция (100%)	425
Сода (100%)	510
Металлический цинк	45

Готовый продукт должен отвечать следующим техническим требованиям:

Содержание водорастворимых солей в %, не более	2
Остаток на сите с 10 000 *отв/см²* в %, не более	0,2
Влажность в %, не более	0,2
Содержание свинца в %	~81
Содержание азота в %	~10

ПЛЮМБАТ КАЛЬЦИЯ

Состав, свойства и области применения

Плюмбат кальция представляет собой продукт присоединения окиси кальция к двуокиси свинца состава $2CaO \cdot PbO_2$ и может рассматриваться как кальциевая соль ортосвинцовой кислоты Ca_2PbO_4. Его цвет колеблется в широких пределах — от светло-кремового (почти белого) до красного — и зависит в значительной степени от содержания свободного глета. Так, пигмент, содержащий 0,4% PbO, имеет кремовый цвет, 0,7—1,0% PbO — бледно-красный, 1,4—2,7% PbO — красный; однако большей частью плюмбат кальция окрашен в светлые тона.

Уд. вес плюмбата кальция составляет 5,71, маслоемкость 19, содержание пигмента в готовой к употреблению краске 63%, время высыхания масляной пленки 6 час.; размер частиц довольно крупный: 13% < 3 μ, 5% — 5—6 μ, 46% — 6—12 μ, 16% — 12—24 μ, 12% — 24—36 μ, 9% — 36—49 μ.

В воде плюмбат кальция подвергается частичному гидролизу — очень медленному на холоду (в раствор переходит около 0,5% гидрата окиси кальция). В связи с этим считается, что он устойчив к действию воды при обыкновенной температуре. При нагревании гидролиз происходит глубже, причем в раствор переходит

2—4% гидрата окиси кальция. Кислоты, даже очень слабые, разлагают плюмбат кальция:



$$Ca_2PbO_4 + 2CO_2 \longrightarrow 2CaCO_3 + PbO_2$$

Плюмбат кальция обладает высокой укрывистостью, легко наносится кистью и устойчив к действию атмосферных влияний. В накрасках на его основе не наблюдается изменений при испытаниях в условиях крышной станции в течение 4 лет или в везерометре в течение 2500 час. При этом происходит лишь слабое меление. Плюмбат кальция устойчив также к действию корродирующих агентов и превосходит в этом отношении свинцовый сурик, что следует приписать наличию в нем не только перекиси свинца, но и связанной щелочи, которая освобождается при гидролизе.

Накраски плюмбата кальция даже на необработанном льняном масле выдерживают длительное воздействие морской воды. В случае испытания в 3% растворе поваренной соли при однослойном покрытии появление пузырей наблюдается через 4—5 суток, а при двуслойном покрытии — только через 36—90 суток, в то время как в накрасках свинцового сурика пузыри образуются через 6—10 и 10—23 суток.

Плюмбат кальция является активным основным пигментом, и поэтому не может одинаково хорошо совмещаться со всеми связующими; в этом отношении он напоминает свинцовый сурик. Наилучшие результаты получаются при применении следующих связующих: льняного масла, пластифицированного хлорированным каучуком, полимеризованного растительного масла и жирных алкидов.

Несмотря на основной характер плюмбата кальция, в красках он не действует на цвет пигментов, чувствительных к щелочам (например, железная лазурь), даже во влажной атмосфере.

Плюмбат кальция применяется как пигмент для грунтовок, коррозионно- и атмосфероустойчивых покрытий; обычно к нему добавляют значительное количество (до 50%) наполнителей — тяжелого шпата и асбестита, — причем стойкость его увеличивается. Поскольку плюмбат кальция имеет светлый цвет, его можно применять для изготовления красок светлых тонов — серых, зеленых и коричневых.

Плюмбат кальция применяют также для окрасок по дереву; испытания показали, что даже через четыре года при этом не наблюдается меления и растрескивания [91].

Химические основы и технология процесса

Как известно, свинец образует ряд окислов — PbO, Pb_2O_3, Pb_3O_4 и PbO_2. При этом двуокись PbO_2 обладает кислотным характером и способна образовывать продукты присоединения двух типов — $MO \cdot PbO_2$ и $2MO \cdot PbO_2$, которые могут быть представлены как

производные метасвинцовой кислоты H_2PbO_3 и ортосвинцовой H_4PbO_4; эти кислоты в свободном состоянии не существуют. Окислы свинца Pb_2O_3 и Pb_3O_4 рассматриваются как соли свинцовой кислоты: $PbPbO_3$ и Pb_2PbO_4.

Кислотный характер двуокиси свинца выражается в том, что ее соли в воде не являются вполне гидролизованными, так что их можно получать из водных растворов.

Мета- и ортоплюмбаты в водном растворе находятся в равновесии. Так, если приготовить щелочные плюмбаты путем электролитического окисления растворов глета в едком натре, то в зависимости от концентрации едкого натра образуется соль Na_2PbO_3 или Na_4PbO_4; последняя образуется лишь при более высокой концентрации едкого натра.

Плюмбат кальция $2CaO \cdot PbO_2$ представляет собой соль ортосвинцовой кислоты и является аналогом свинцового сурика. Получается плюмбат кальция путем прокаливания смеси CaO и PbO_2 или CaO и PbO при доступе воздуха; его можно также получить путем окисления воздухом суспензии извести и окиси свинца в воде.

Двуокись свинца при высоких температурах диссоциирует на окись свинца и кислород. Эта способность сохраняется и в производных двуокиси свинца — в свинцовом сурике и плюмбате кальция, в связи с чем верхний температурный предел их существования резко ограничен; одновременно существует и низший температурный предел образования при окислении на воздухе. Свинцовый сурик образуется при 450° и разлагается при 550° (при атмосферном давлении), плюмбат свинца образуется при 600° и разлагается при 850—900°.

В связи со способностью плюмбата кальция к поглощению и выделению кислорода, раньше его применяли для получения чистого кислорода. Интересно отметить, что первые работы в этой области [92] касались применения плюмбата кальция для указанной цели.

На практике плюмбат кальция получают путем прокаливания смеси гидроокиси или карбоната кальция с глетом в молекулярном отношении 2 : 1,1. Скорость образования продукта определяется по нарастанию содержания PbO_2; кривая, выражающая скорость окисления плюмбата кальция, имеет тот же характер, что и кривая окисления глета в свинцовый сурик.

Реакция, происходящая при образовании пигмента, может быть представлена уравнением:



$$4CaCO_3 + 2PbO + O_2 \longrightarrow 2Ca_2PbO_4 + 4CO_2$$

Применяя химически чистый $CaCO_3$, можно получить ортоплюмбат с расчетным содержанием 68% PbO_2; при работе с техническим $CaCO_3$ получается соединение с содержанием 60—64% PbO_2, что соответствует 94—97% Ca_2PbO_4. Остальные 3—4% состоят из небольшого количества плюмбита кальция, свинцово-кальциевого

плюмбата и примесей кремнезема и глинозема. Реакция протекает уже при 600°, однако очень медленно. Оптимальной является температура 700°, при которой происходит интенсивное поглощение кислорода.

Смешение реагентов производится в смесителе, а прокаливание — во вращающейся печи. После прокаливания продукт размалывается на дезинтеграторе.

На рис. 148 приведена технологическая схема получения плюмбата кальция.

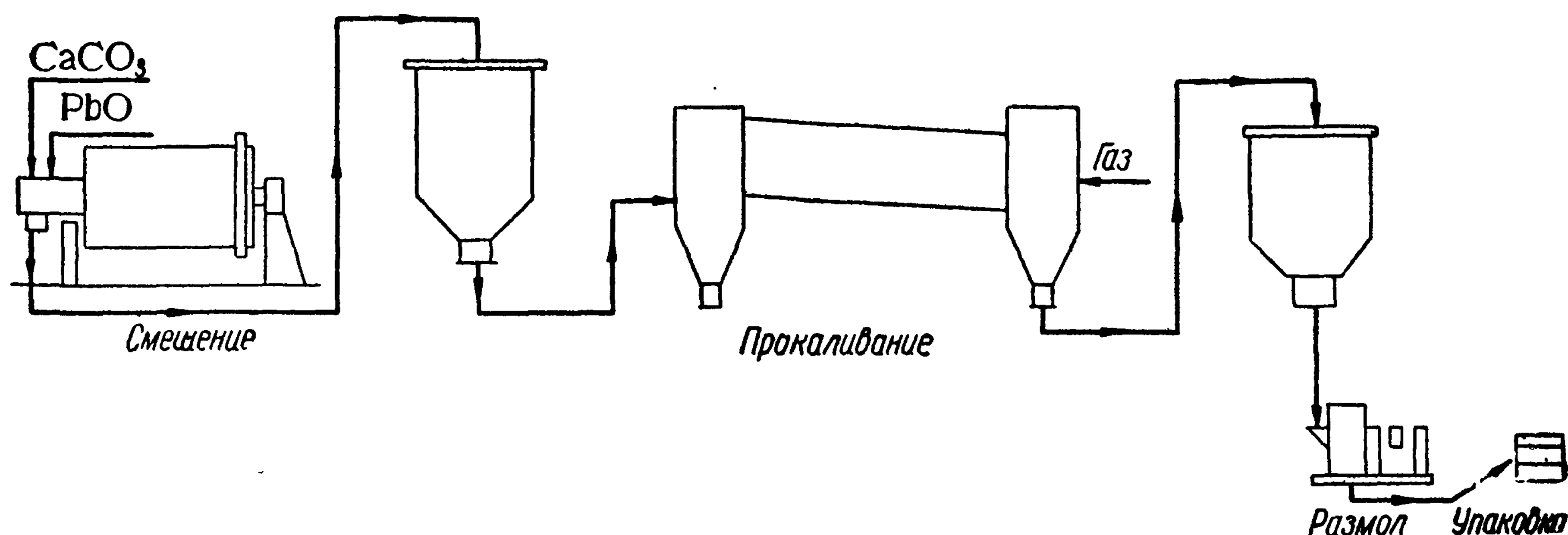


Рис. 148. Схема получения плюмбата кальция.

Помимо плюмбатов кальция, известны также плюмбаты стронция и бария, которые получаются теми же методами, но при более высокой температуре (например, при 800° для плюмбата бария).

Плюмбат стронция аналогичен плюмбату кальция. Плюмбат бария ведет себя несколько иначе. Так, при нагревании смеси $2BaCO_3 + PbO$ получается соединение, содержащее значительное количество (~25%) непрореагировавшего $BaCO_3$. После удаления избытка $BaCO_3$ образуется соединение, содержащее 54,3% PbO_2, т. е. приближающееся к метасоли $BaO \cdot PbO_2$.

Плюмбаты бария и стронция окрашены в коричневый и серый цвета. В качестве пигментов они почти не применяются.

Глава XIX

СВИНЦОВЫЕ ОКИСЛЫ (ГЛЕТ И СУРИК)

Начало производства свинцового сурика и глета относится еще к I в. н. э. В то время метод их получения заключался в прокаливании свинцовых белил при высокой температуре. В средние века был разработан метод производства свинцовых окислов из металлического свинца, но лишь в XX в. примитивные ручные печи для окисления свинца в глет и сурик были заменены более совершенными механизированными печами.

Состав, свойства и области применения

Свинец образует с кислородом два окисла: двухвалентного свинца PbO и четырехвалентного PbO_2. Сурик представляет собой смешанный окисел состава $2PbO \cdot PbO_2 (Pb_3O_4)$ или свинцовую соль ортосвинцовой кислоты.

Окись свинца PbO называют в технике глетом: ее молекулярный вес составляет 223,22; она содержит 92,83% Pb и 7,17% O_2. Температура плавления окиси свинца 880—890°, температура кипения 1470°, но уже при 1000° она заметно испаряется; при 750° упругость пара составляет 0,02 *мм* рт. ст.

Встречается PbO в виде двух энантиотропных модификаций *: тетрагональной красно-коричневого цвета и ромбической желтого цвета, которые отличаются по своим свойствам (табл. 79) [93].

ТАБЛИЦА 79

Свойства	Глет	
	красный	желтый
Удельный вес	9,348	9,63
Растворимость в воде, *мг/л*	6	12
Удельная теплоемкость при 25°	—	0,0519
Удельная теплоемкость средняя между 16 и 260°	—	0,0725
Энтропия (на 111,6 *г* PbO) при 298,1°	7,81	8,20
Теплота образования, *ккал/моль*	52,36	51,96

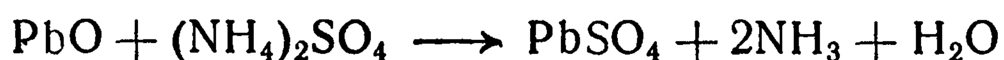
* Т. е. форм, которые могут при соответствующих условиях переходить одна в другую.

Переход одной модификации в другую ($PbO_{кр} \rightleftarrows PbO_{ж}$) происходит при 489° [94]. Ниже этой температуры стабильным является тетрагональный красный глет, но переход желтого ромбического глета в красный происходит очень медленно: поэтому при обычной температуре желтый глет может существовать неопределенно долго.

Богоявленский и Сахарова [95], исследуя обе модификации глета, установили, что некоторые образцы желтого ромбического глета не удается превратить в красный тетрагональный в случае непрерывного нагревания при 460° даже в течение 150 час. По их данным, красный тетрагональный глет переходит при температурах выше 489° в желтый ромбический значительно быстрее, но все же полное превращение при температурах порядка 500° продолжается много часов; при температурах выше 600° превращение заканчивается за $^1/_2$ часа. Такие сравнительно медленные превращения одной модификации глета в другую характеризуют инертность глета в отношении изменения кристаллической решетки.

В результате растирания при нормальной температуре желтый ромбический глет мгновенно переходит в красный тетрагональный.

В водной среде желтый ромбический глет вследствие большей растворимости более реакционноспособен, чем красный тетрагональный. Например, реакция, имеющая место при производстве аккумуляторов



$$PbO + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + 2NH_3 + H_2O$$

происходит с желтым глетом быстрее, чем с красным. Точно так же с глицерином желтый глет реагирует (затвердевает) значительно быстрее, чем красный.

Различные модификации глета называют в технике *глетом, массикотом и зильберглетом*. Глетом называют красную тетрагональную модификацию, массикотом — модификацию, которую раньше считали аморфной, в действительности же оказавшуюся ромбической, зильберглетом — крупнокристаллическую ромбическую модификацию.

Технический глет представляет собой мелкокристаллический порошок, цвет которого, в зависимости от структуры и содержания металлического свинца, может быть желтым, серо-зеленым и красноватым (до буро-красного).

Сурик Pb_3O_4 представляет собой мелкокристаллический порошок, имеющий цвет от светло-оранжевого до красного. При обработке сурика кислотами 2 атома двухвалентного свинца образуют с кислотой соответствующую соль, а четырехвалентный свинец остается в осадке в виде двуокиси:



$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \longrightarrow 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

Сурик содержит 90,67% Pb и 9,33% O_2. Его часто характеризуют содержанием PbO_2, которая в чистом сурике имеется в количестве 34,89%, что соответствует 2,334% перекисного (или активного) кислорода.

Уд. вес сурика составляет 8,6; его молекулярная теплоемкость $C_p = 35,7 + 0,0095\ T$ (где T — абсолютная температура); энтропия $S_{298,1} = 60,53$; теплота образования из элементов +174,2 *ккал*; теплота образования из кислорода и желтого глета +18,3 *ккал*, а из кислорода и красного глета +17,1 *ккал*.

Свинцовые окислы широко используют в различных отраслях промышленности, но основным их потребителем является аккумуляторная промышленность, которая применяет как глет-сырец (содержание металлического свинца не больше 5%), так и глет второго обжига. Кроме того, глет является исходным продуктом для производства сурика, применяемого в аккумуляторной промышленности и в качестве пигмента для грунтовок по стали. Аккумуляторный глет и глет для аккумуляторного сурика не должны содержать примесей больше 0,03%. Поэтому при производстве глета и сурика для высших сортов аккумуляторов пользуются свинцом, содержащим 99,99% Pb (марка С-О). Глет для аккумуляторов, применяемых для неответственных целей, может содержать до 0,1% примесей. Такой глет можно изготовлять из свинца марок С-1, С-2 и С-3.

В качестве пигмента глет в настоящее время не применяют, но он служит сырьем для производства кронов, свинцовых белил и свинцовых сиккативов. Широко используют глет и в резиновой промышленности. В керамической промышленности глет служит для изготовления глазурей, а также свинцовых солей. В небольшом количестве глет применяют для получения стекол с высоким показателем преломления (оптические стекла, хрусталь), а также рентгеновского стекла, содержащего до 60—70% Pb.

Использование сурика в качестве пигмента основано на его исключительно высоких антикоррозионных свойствах, стойкости к атмосферным воздействиям и высокой адгезии красок, содержащих сурик. В верхних слоях наружных покрытий цвет сурика под действием сероводорода и солнечного света очень быстро меняется. Поэтому в качестве пигмента для верхних слоев наружных покрытий сурик обычно не применяют, а пользуются им почти исключительно для грунтовки таких изделий и конструкций, которые подвергаются сильным атмосферным воздействиям (стальные мосты, портовые сооружения, подводная часть судов и т. д.).

Крупным недостатком обычного сурика является его способность вызывать быстрое загустевание олифы, вследствие чего тертый сурик приходится заготовлять непосредственно перед употреблением. Способность сурика вызывать загустевание олифы объясняется присутствием в нем глета (в обычном техническом сурике содержится до ~23% свободного глета), который легко реагирует с маслом, образуя свинцовые мыла. Для малярных целей изготовляют специальные сорта незагустевающего и высокодисперсного сурика, содержащего не менее 95—97% Pb_3O_4.

Химические основы процесса

В литературе имеются многочисленные указания на существование, кроме упомянутых выше окислов, ряда других окислов свинца, например Pb_2O_5, Pb_4O_5, Pb_5O_8 и др.

Некоторые исследователи оспаривали существование многих из этих окислов, но в последние десятилетия было обнаружено, что окислы свинца образуют с кислородом ряд твердых растворов.

Так было установлено [96], что при окислении в интервале 250—390° окиси свинца, полученной мокрым способом, образуется непрерывный ряд твердых растворов состава от PbO до $PbO_{1,10}$, причем кристаллическая решетка окиси свинца не изменяется и остается все время либо тетрагональной, либо ромбической. При дальнейшем окислении получаются продукты состава от $PbO_{1,13}$ до $PbO_{1,66}$. Цвет этих окислов изменяется от желтого (PbO) через глиняно-желтый ($PbO_{1,13}$), темно-коричневый ($PbO_{1,28}$) и черно-коричневый ($PbO_{1,30}$) до коричнево-черного (от $PbO_{1,33}$ до $PbO_{1,66}$). При окислении красного глета получаются продукты красного или коричнево-красного цвета состава до $PbO_{1,33}$ (т. е. Pb_3O_4) и более богатые кислородом продукты фиолетово-черного цвета. Для окислов, содержащих кислорода от $O_{1,33}$ до $O_{1,66}$, процесс окисления обратим, а при диссоциации продуктов состава $PbO_{1,33}$ и ниже образуется PbO.

Окислы от PbO до $PbO_{1,10}$ растворяются в азотной кислоте без остатка; темные окислы от $PbO_{1,33}$ до $PbO_{1,66}$ при растворении дают коричнево-черный нерастворимый остаток состава $PbO_{1,66}$, обладающий такими же свойствами, как и окисел, полученный непосредственным окислением глета.

Некоторые исследователи высказывают сомнения в существовании свободной двуокиси свинца как определенного химического соединения и указывают, что соединение, более богатое кислородом, чем $PbO_{1,98}$, никому получить не удалось.

Если двуокись свинца подвергать термической диссоциации (при пониженном давлении и температуре ниже 390°), то от нее отщепляется кислород и получается ряд веществ состава от $PbO_{1,98}$ до $PbO_{1,66}$, имеющих кристаллическую решетку двуокиси (при поглощении кислорода решетка несколько раздвигается, а при отдаче сжимается). При обработке этих продуктов азотной кислотой остается нерастворимая двуокись свинца.

Все вещества, содержащие кислорода больше, чем 1,33 атома на 1 атом свинца, при нагревании выше 390° переходят в обычный сурик.

Роде [97], изучая диаграмму состояния Pb — O методом термического анализа, также пришел к выводу о существовании твердых растворов состава до $PbO_{1,97}$. В случае разложения сурика при 570° образуется окисел $PbO_{1,01}$ красноватого цвета; при дальней-

шем нагревании до 625° он теряет весь избыточный кислород и переходит в желтую окись PbO.

Окисление красного и желтого глета дает различные по свойствам сурики. Так, например, в случае разложения сурика, полученного окислением красного глета, парциальное давление O_2 при 556° равно 279 *мм* рт. ст., а в случае разложения сурика, полученного окислением желтого глета, — 319 *мм* рт. ст. Несколько отличаются они также и цветом: сурик из красного глета имеет пурпурно-красный цвет, а из желтого — оранжево-красный.

При нагревании сурик разлагается:



$$Pb_3O_4 \rightleftarrows 3PbO + 0{,}5O_2$$

Зависимость парциального давления кислорода от температуры разложения показана на рис. 149.

При разложении сурика в закрытом пространстве равновесное давление наступает только после продолжительного нагревания. Поэтому непродолжительный перегрев сурика на производстве опасности не представляет, так как содержание в нем PbO_2 при этом снижается незначительно. Из рис. 149 видно, что выше 538° сурик на воздухе разлагается, так как парциальное давление кислорода, выделяющегося в процессе диссоциации, становится при этой температуре равным парциальному давлению кислорода воздуха. Богоявленский и Сахарова [95] установили, что при разложении сурика образуется глет той модификации, из которой был получен сурик (разложение надо производить непродолжительное время при температуре около 580°).

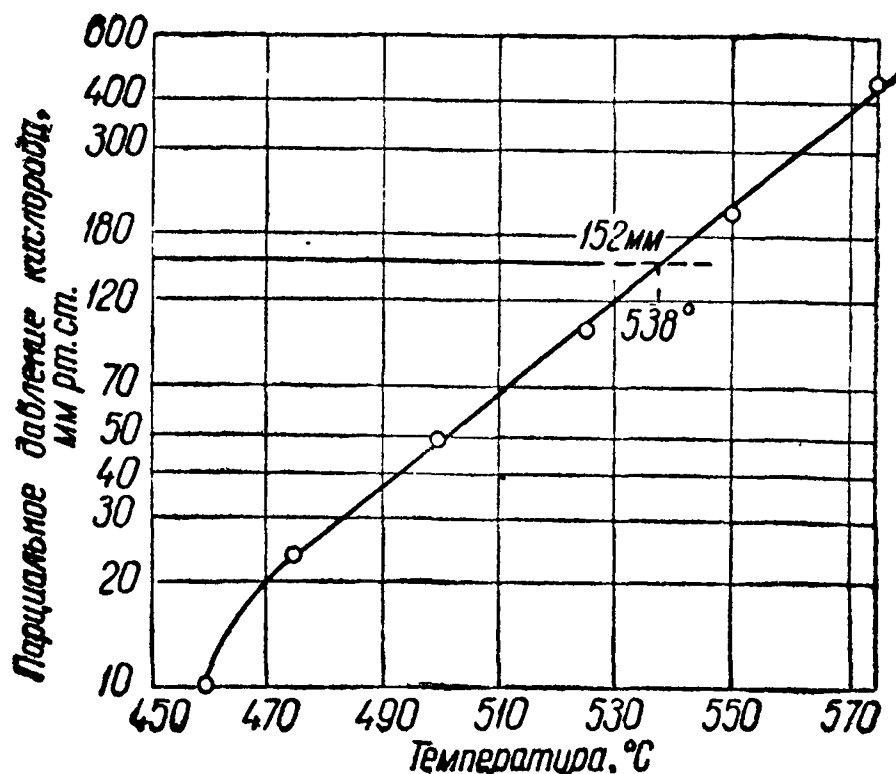
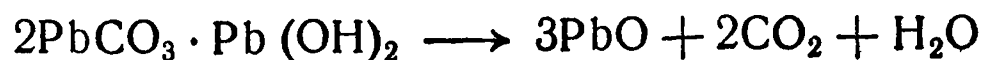


Рис. 149. Зависимость парциального давления кислорода от температуры разложения сурика.

Окись свинца может быть изготовлена разложением легко диссоциирующих солей свинца, например основной углекислой соли:



$$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 \longrightarrow 3PbO + 2CO_2 + H_2O$$

или окислением предварительно расплавленного свинца кислородом воздуха при высоких температурах:



$$Pb + 0{,}5O_2 \longrightarrow PbO$$

Реакция окисления металлического свинца экзотермична: при образовании ромбического глета выделяется 51,96 *ккал/моль*, а тетрагонального — 52,36 *ккал/моль* или на 1 *кг* Pb соответственно 250 *ккал* и 253 *ккал*;

При окислении свинца в интервале 490—520° образуется ромбический глет, при 400° и ниже — смесь тетрагонального глета с различным количеством ромбического.

Рядом исследователей [98] было установлено, что скорость окисления расплавленного свинца может быть выражена формулой:

$$w^2 = 2kpt$$

где w — количество поглощенного кислорода на единицу поверхности (величина, прямо пропорциональная толщине пленки окисла); k — константа; p — парциальное давление кислорода; t — время.

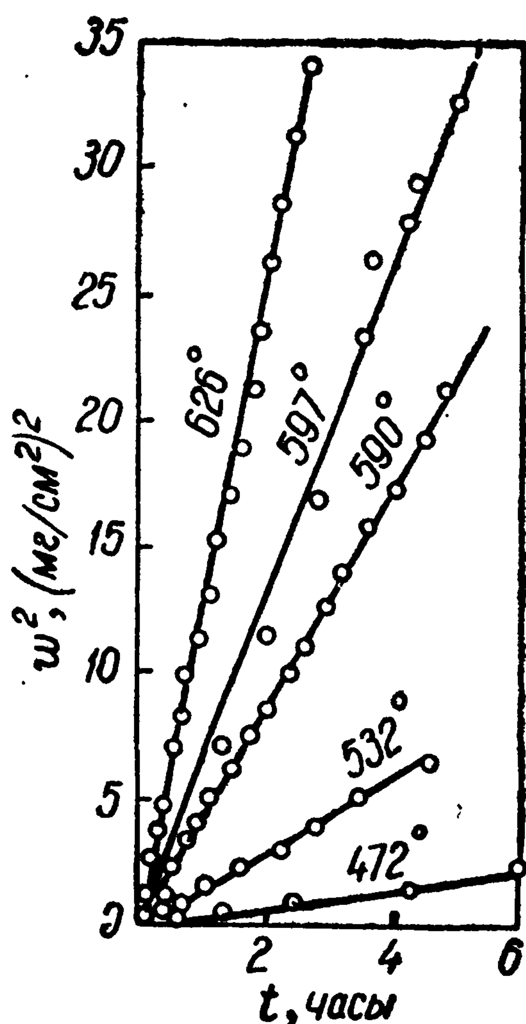


Рис. 150. Скорость окисления расплавленного свинца при различных температурах, выраженная формулой $w^2 = k't$.

Из этой формулы следует, что при прочих равных условиях количество глета, образовавшегося за одинаковое время, прямо пропорционально корню квадратному из парциального давления кислорода, а одинаковое количество глета получится за время, обратно пропорциональное давлению кислорода, т. е. производительность непрерывно действующих аппаратов пропорциональна давлению кислорода (при условии, что k не зависит от давления).

Теми же исследователями было установлено, что даже при температурах выше точки превращения тетрагонального глета в ромбический в отдельных частицах на поверхности раздела окиси и свинца находится тетрагональный глет, наружный же слой состоит из ромбического глета. Причина этого явления не изучена.

На основании своих исследований Богоявленский считает, что механизм реакции окисления свинца носит зародышевый характер. Поэтому окисление распространяется от некоторых центров, и от характера этих центров зависят как скорость окисления, так и структура глета.

Крупковский и Балицкий [99], исследуя другим методом скорость окисления свинца в интервале 472—626°, вывели для окисления при постоянных температуре и давлении следующую зависимость:

$$w^2 = k't$$

где k' — константа, изменяющаяся с температурой и давлением.

Эта формула хорошо подтверждается экспериментальными данными, представленными в виде кривых на рис. 150 и 151. На рис. 151 видна также зависимость скорости реакции окисления от тем-

пературы. Эта зависимость для интервала 472—626° может быть вычислена по формуле:

$$w = ce^{-\frac{A}{RT}} \sqrt{t}$$

где w — количество поглощенного кислорода, $г/см^2$; c — константа, равная 3,39 $г \cdot см^{-2} \cdot мин^{-\frac{1}{2}}$; A — теплота активации, равная 31 800 *кал/моль*; R — константа Клапейрона; равная 1,986 *кал/град*; T — абсолютная температура; t — время, мин; e — основание натуральных логарифмов (цифровые значения даны для окисления воздухом спокойной поверхности и не действительны для свинца с различными примесями, которые изменяют скорость окисления).

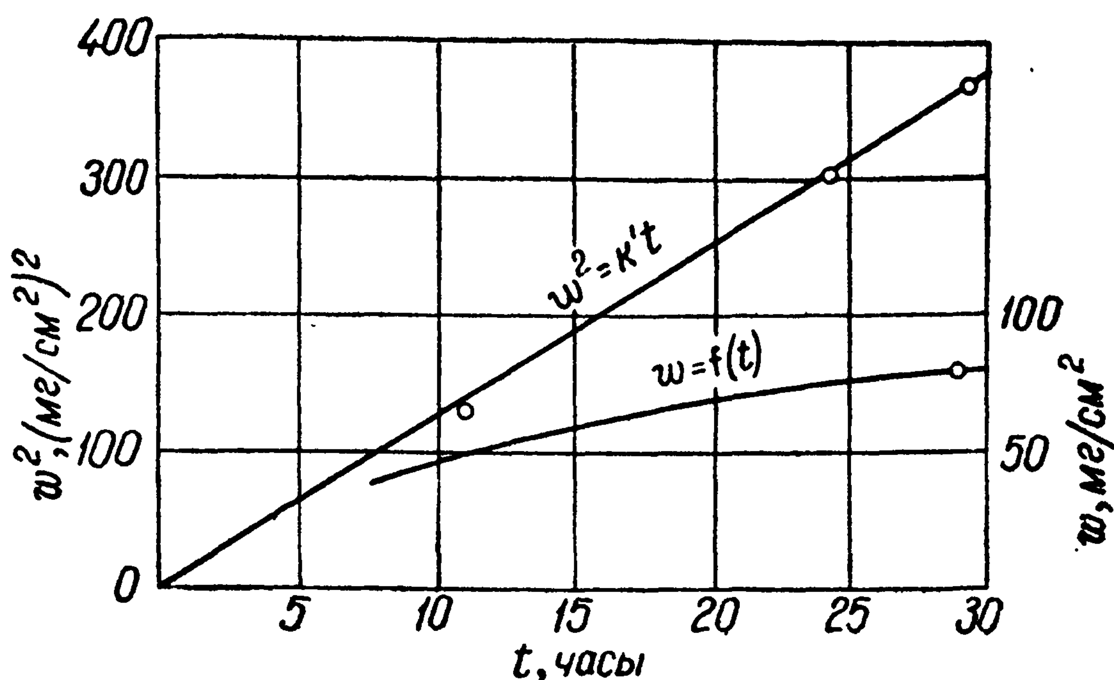


Рис. 151. Скорость окисления расплавленного свинца воздухом при 626°.

Температурный коэффициент реакции сравнительно мал: так, для $T = 800°$ при повышении температуры на 10° скорость окисления увеличивается приблизительно на 13%, а при повышении температуры от 800 до 900° — приблизительно в 3,2 раза.

В табл. 80 указаны в качестве примера скорости окисления свинца, вычисленные по приведенным выше формулам и цифровым данным (рис. 150 и 151).

ТАБЛИЦА 80

Время окисления	Образовалось PbO, $г/м^2$		Толщина слоя PbO, μ	
	472°	532°	472°	532°
0,1 сек.	0,44	0,88	0,047	0,094
1 сек.	1,4	2,8	0,15	0,30
1 час	84	168	8,9	17,8

Из таблицы следует, что если окисление свинца производить при 532° и каждую секунду снимать пленку окиси, то на 1 $м^2$ поверхности свинца за 1 час образуется $2{,}8 \cdot 3600 = 10080$ *г* = 10,08 *кг* глета, а если снимать пленку каждые 0,1 сек. — 32 *кг* глета; если же пленку не снимать, то за 1 час получается всего 168 *г* глета.

Из этих данных можно сделать вывод, что для окисления свинца в глет в промышленных масштабах необходимы аппараты, удовлетворяющие следующим требованиям: 1) аппараты должны обеспечивать возможность поддержания температуры выше температуры плавления свинца (327°), приблизительно до 550—600°; 2) удельная поверхность свинца в этих аппаратах должна быть сильно развита; 3) поверхность свинца должна обновляться, т. е. образовавшийся глет должен отделяться от свинца.

Этим требованиям отвечают различного рода аппараты с подогревом, в которых свинец размешивается либо мешалками, либо вращением самого аппарата.

Аппараты, в которых окислению подвергался бы свинец, распыленный форсунками, до сих пор осуществить не удалось, так как в них трудно получить такие мелкие частицы свинца (размером порядка 1 μ), которые успевали бы окисляться за время падения.

В аппаратах, применяемых в настоящее время для окисления свинца, он распыляется действием мешалки, а образовавшийся глет непрерывно выносится струей воздуха. Для возможности отделения частиц свинца от образовавшегося глета необходим определенный объем аппарата, так как аппарат для распыления и окисления служит одновременно и сепаратором.

Такой метод получения глета — наиболее совершенный. До разработки этого метода окисление металлического свинца кислородом воздуха производили в подовых печах с ручным размешиванием и непосредственным обогревом свинца дымовыми газами до 750—800°. Процесс окисления свинца продолжался около 6 час. Полученный глет подвергался мокрому помолу и отмучиванию для отделения металлического свинца или сухому размолу и отсеиванию.

Шпитальский с сотрудниками [100] исследовали электролитическое растворение свинца в ваннах с проточными диафрагмами и возможность получения так называемого электролитического глета. Они нашли, что при применении в качестве электролита 15% раствора $NaClO_3$ (или $NaClO_4$) при плотности тока 2 *а/дм*^{2} и напряжении 2,5 *в* анодное растворение металлического свинца протекает с выходом по току до 99,5% [101] и расходом энергии около 600 *квт-ч* на 1 *т* PbO.

В этих условиях протекает электролиз хлората натрия, в результате чего ион Na^+ направляется в катодную ячейку и образует соответствующее количество едкого натра, а ион ClO_3^- направляется в анодную ячейку и образует со свинцом анода эквивалентное количество хлората свинца $Pb(ClO_3)_2$. При смешении анолита и католита вне ванны выпадает $Pb(OH)_2$ и регенерируется хлорат натрия, который возвращается в ванну:



$$Pb(ClO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow Pb(OH)_2 + 2NaClO_3$$

Выпавший в осадок $Pb(OH)_2$ в том же растворе дегидратируется с образованием $2PbO \cdot H_2O$, $3PbO \cdot H_2O$ или промежуточных высокодисперсных продуктов, цвет которых зависит от степени гидратации. При последующей обработке гидратов кислыми и щелочными растворами или прокаливанием они превращаются в PbO.

Этот метод позволяет применять для производства глета свинец, содержащий примеси, так как при анодном растворении примеси осаждаются в ванне в виде анодного шлама.

Электролитический способ получения глета значительно сложнее и дороже, чем описанный ниже способ, применяемый в настоящее время в заводской практике; он может быть использован только при очень дешевой электроэнергии и в тех случаях, когда гидраты свинца имеют особые преимущества по сравнению с PbO, например для получения свинцовых белил по так называемому бескислотному способу, для приготовления кронов и т. д.

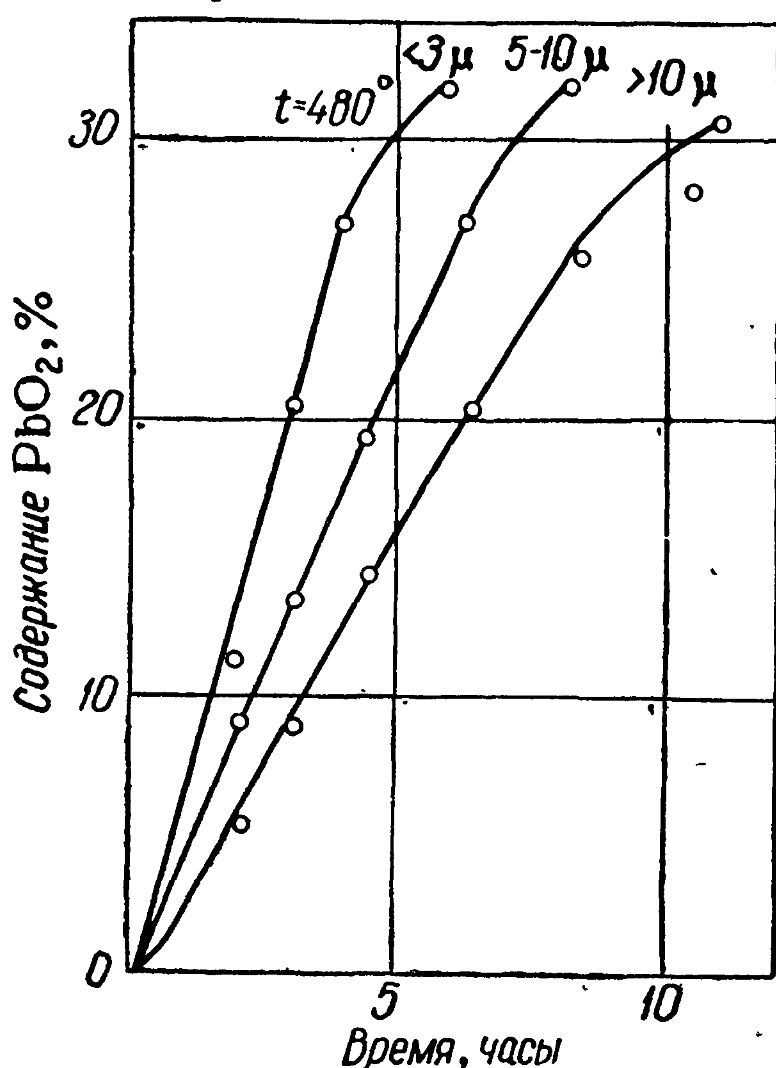
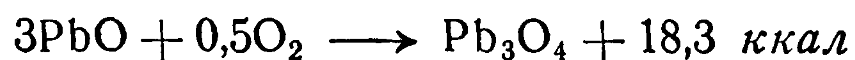


Рис. 152. Зависимость скорости окисления глета от его дисперсности.

Единственным методом производства сурика является окисление окиси свинца кислородом воздуха (или чистым кислородом) по реакции:



$$3PbO + 0{,}5O_2 \longrightarrow Pb_3O_4 + 18{,}3 \text{ ккал}$$

Реакция эта топохимическая, т. е. происходит сначала по поверхности раздела газ — глет, а затем сурик — глет. Скорость ее незначительна. При прочих равных условиях скорость реакции пропорциональна удельной поверхности или, что то же самое, обратно пропорциональна линейным размерам частиц глета. Зависимость скорости окисления глета от его дисперсности показана на рис. 152. Из сопоставления отдельных кривых видно, что при окислении полидисперсного глета содержание двуокиси свинца в тонкой фракции повышается значительно быстрее, чем в крупной, и может достичь 32—33% за время, в течение которого в крупной фракции образуется только 18—20% PbO_2 [102].

Частица обычного сурика состоит из глетного ядра с оболочкой из Pb_3O_4. Как при всякой топохимической реакции, присоединение кислорода начинается не в любой точке кристалла окиси свинца, а в наиболее активных точках (ребра, трещины, поврежденные места кристаллической поверхности), после чего окисление продолжается по межфазной поверхности раздела сурик — глет. Если

создать такую поверхность, например добавкой к глету сурика, то окисление глета ускоряется [103]; такое же ускорение происходит и под влиянием ряда веществ (например, фарфоровой глазури), вызывающих образование начальных центров окисления. Чрезвычайная инертность некоторых образцов глета в отношении окисления объясняется отсутствием активных центров или совершенством поверхности кристаллов. Так, глет, в котором содержание PbO_2 за 12 час. доходит до 27%, требует значительно больше времени для окисления, если предварительно был выдержан при повышенной температуре. Так же отрицательно действует на скорость окисления глета и частичное его восстановление, даже до содержания в нем металлического

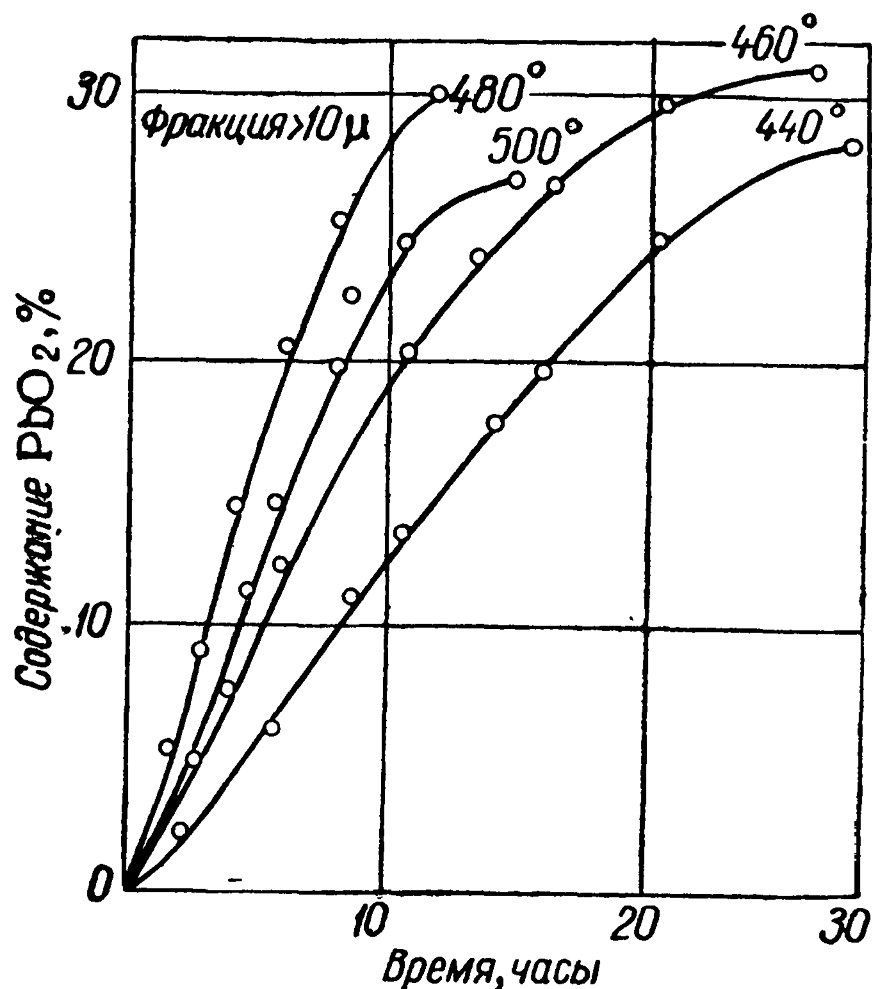


Рис. 153. Зависимость скорости окисления ромбического глета от температуры.

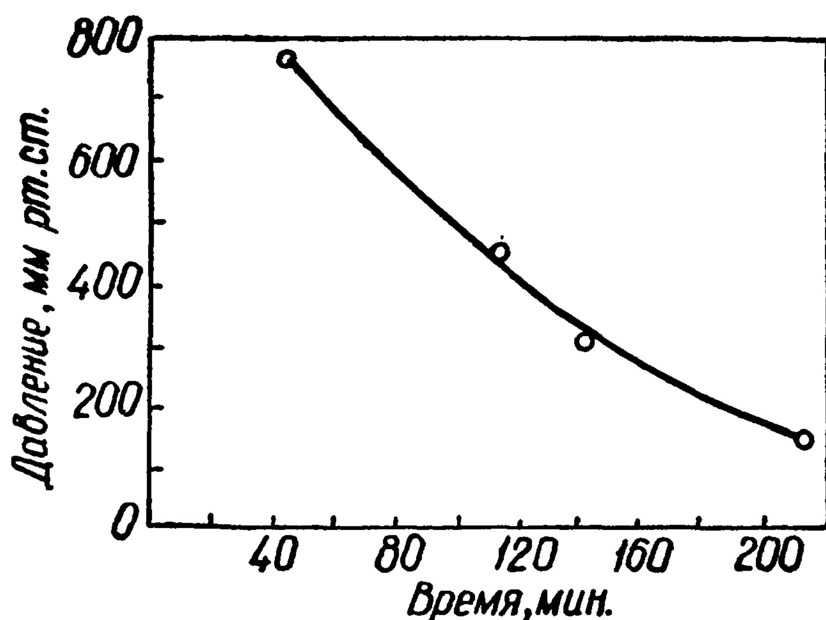


Рис. 154. Зависимость скорости окисления ромбического глета ($< 3\mu$) от парциального давления кислорода при температуре 480°.

свинца всего 0,1—0,01% и меньше. Скорость окисления глета в этом случае уменьшается в десятки раз, по-видимому за счет уничтожения активных центров.

По данным Богоявленского и Сахаровой [95], кристаллическая модификация глета не влияет заметно на скорость его окисления в сурик. Утверждения некоторых авторов о большей скорости окисления тетрагонального глета следует, вероятно, приписать большей его дисперсности по сравнению с ромбическим глетом. С термодинамической точки зрения большей скорости окисления следует ожидать для ромбического глета.

С повышением температуры скорость окисления возрастает только до известного предела. С максимальной скоростью окисление глета протекает при 480°; при дальнейшем повышении температуры скорость окисления падает (рис. 153). В пределах 440—480° повышение температуры на каждые 10° вызывает ускорение реакции на 26—28%.

Увеличение парциального давления кислорода ускоряет окисление глета. Эта зависимость в пределах 150—760 *мм* рт. ст. только немного отклоняется от линейной, как это видно из рис. 154 (по абсциссе отложено время окисления глета до содержания одинакового количества активного кислорода в %).

Аппараты для производства сурика из глета должны обеспечивать: 1) ведение процесса при повышенной температуре; 2) поддержание температур в узких пределах (желательно ±5—10°); 3) перемешивание глета с целью облегчения доступа к нему воздуха и выравнивания температуры; 4) возможность повышать давление воздуха.

До недавнего времени для окисления глета в сурик применяли муфельные печи с ручным перемешиванием. В настоящее время для этой цели применяют печи различной конструкции с механическим перемешиванием. В частности, для окисления глета предложены многоэтажные и одноподовые печи.

Технологический процесс производства глета

Основным методом производства глета в настоящее время является окисление металлического свинца кислородом воздуха в непрерывно действующих аппаратах.

Процесс производства глета состоит из следующих главных операций:

1) плавление свинца в плавильном котле;

2) окисление свинца в окислительном котле с выносом образовавшегося глета воздухом;

3) отделение так называемого зеленого глета от воздуха.

Зеленый глет может быть использован в трех направлениях:

1) переработка в сурик;

2) размол с сепарацией;

3) дополнительное окисление с последующим размолом и сепарацией.

Аппарат Бартона для окисления свинца является непрерывно действующим агрегатом, состоящим из плавильного котла, в котором производят плавку свинца, и окислительного котла, в котором окисляют расплавленный и распыленный свинец.

Плавильный котел (рис. 155) отливают из чугуна. Вместе с котлом отливают перегородку *2*, которая делит его внутреннее пространство на две неравные части. Чушки свинца загружают периодически в меньшее отделение. Все нерастворимые в свинце примеси (песок, шлак и т. п.) всплывают на поверхность расплавленного свинца, откуда их периодически снимают. В приливах *4* имеются каналы для выпуска расплавленного свинца. Входные отверстия *3* каналов могут закрываться пробками *5*, с помощью которых регулируют скорость вытекания свинца (устройство для подъема и опускания пробок на рисунке не показано). Один

плавильный котел может обслуживать два окислительных котла. Котел вмурован в печную кладку и нагревается генераторным газом или нефтяными форсунками.

Окислительный котел (рис. 156) состоит из чаши *1*, крышки *2* и приводной части, состоящей, в свою очередь, из подшипников *3* и *4*, охлаждаемых водой, и механизма для подъема вала. При повороте маховика *5* вращается червячный механизм *6*, поворачивающий гайку *7*. При этом поднимается или опускается муфта *8*, на которую опирается через упорный подшипник *9* вал *12*. Шкив *10* не поднимается, так как сидит на муфте *11*, в которой вал *12* скользит по шпонке. На нижнем конце вала укреплена двухлопастная мешалка *13*. Вал делает 190—220 об/мин и приводится во вращение от мотора мощностью 40 *квт*. Привод осуществляется посредством текстропного ремня и поэтому не имеет холостого шкива. Это упрощает конструкцию, но связано с некоторым неудобством, которое отчасти компенсируется возможностью подъема вала. Чаша котла вмурована в печную кладку.

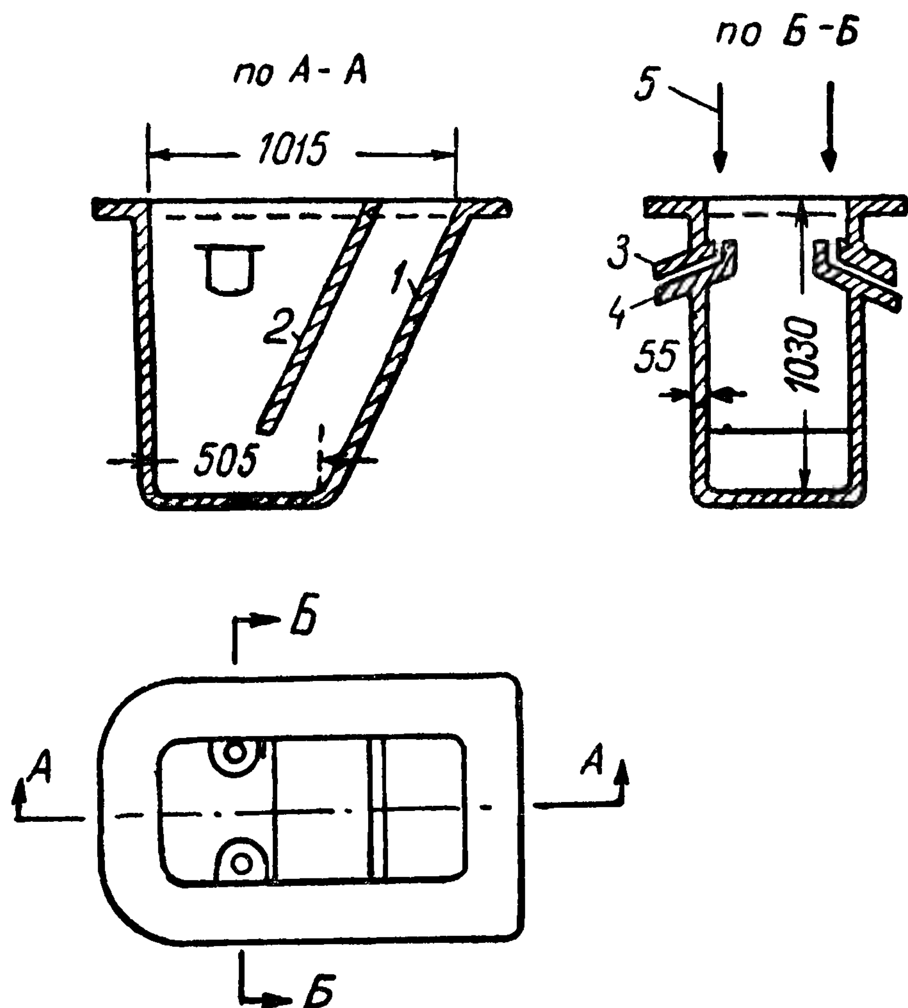


Рис. 155. Плавильный котел:

1 — стенка; *2* — перегородка; *3* — входные отверстия каналов; *4* — приливы; *5* — пробки.

При нормальной работе котел не нуждается в подаче тепла извне, так как тепла реакции достаточно для поддержания температуры процесса. Для компенсации теплопотерь под котел направляют дымовые газы, отходящие от плавильного котла. Температуру внутри окислительного котла поддерживают в пределах до 450° в зависимости от требований, предъявляемых к глету. Воздух, необходимый для окисления свинца, подается в котел вентилятором в количестве 800—1100 *м³/час*. Для снижения температуры в реакционном пространстве в него подают воду в количестве 80 *л/час*. Соотношение воды и воздуха, подаваемых в реакционное пространство, может меняться в зависимости от назначения глета-полуфабриката.

Можно предполагать, что всякие изменения в составе газовой среды, а также примеси в свинце будут влиять на скорость его окисления и на некоторые свойства получаемого глета.

Так как окисление свинца, покрытого пленкой окиси, происходит очень медленно, то для окисления значительных количеств его необходимо при помощи мешалки непрерывно удалять образую-

щуюся пленку и увеличивать реагирующую поверхность путем разбрызгивания.

Образующийся в результате окисления глет, а также мелкие частицы недоокисленного свинца в виде суспензии в воздухе выносятся из котла через отверстие *14*, к которому присоединена вытяжная шахта.

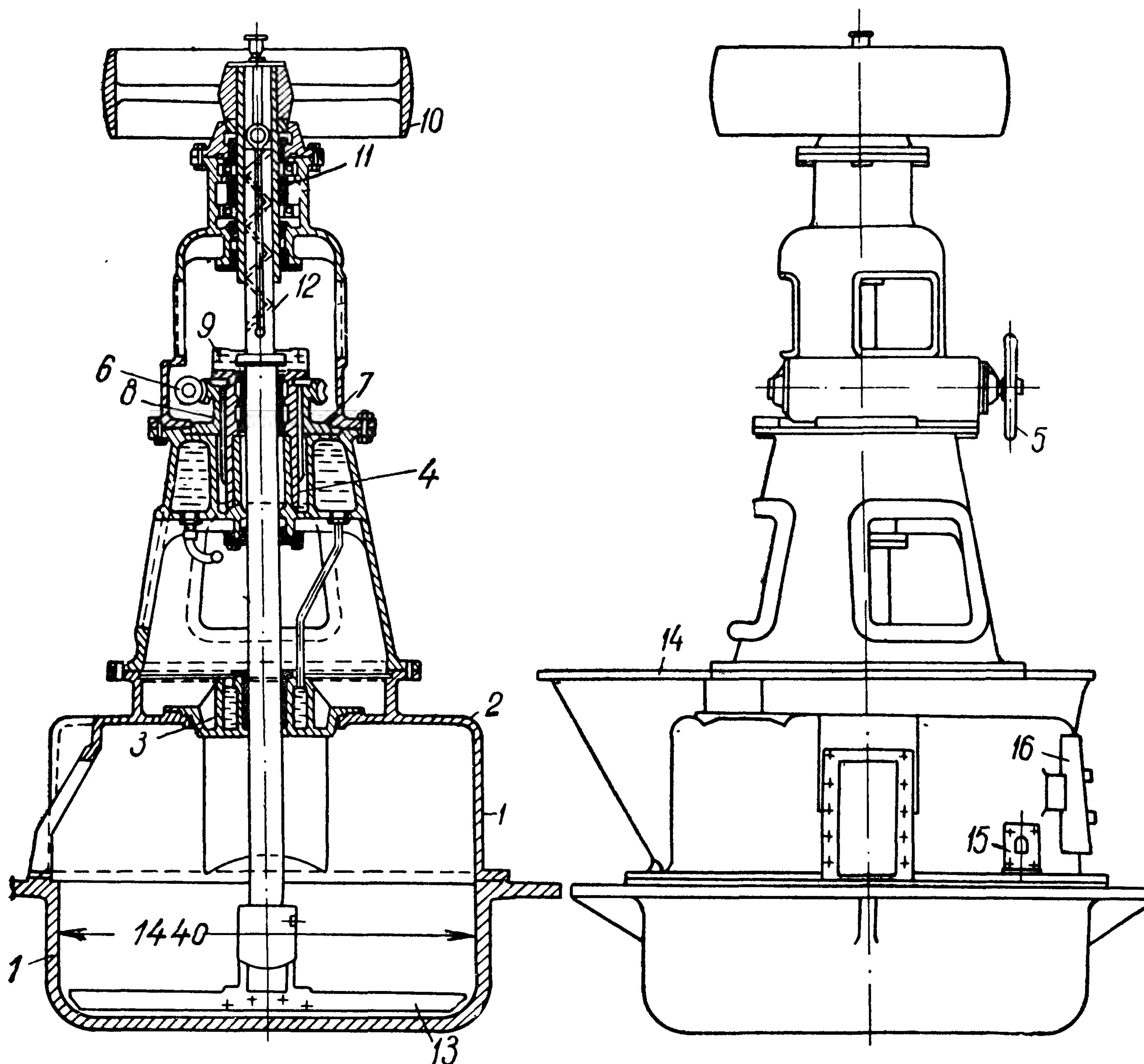


Рис. 156. Окислительный котел:

1 — чаша; *2* — крышка; *3* — нижний подшипник; *4* — средний подшипник; *5* — маховик; *6* — червячный механизм; *7* — гайка; *8* — муфта; *9* — упорный подшипник; *10* — шкив; *11* — муфта; *12* — вал; *13* — мешалка; *14* — отверстие для выноса глета; *15* — прилив для воронки; *16* — дверца для чистки.

Расплавленный свинец непрерывно поступает в котел через воронку, укрепленную на приливе *15*. Подачу свинца регулируют в зависимости от показаний амперметра, включенного в цепь электромотора, вращающего мешалку окислительного котла. Как недогрузка, так и перегрузка котла свинцом резко сказываются на показаниях амперметра.

Дверца *16* служит для осмотра и периодической чистки внутренней части котла.

Полная схема получения глета показана на рис. 157.

Плавильный котел *1* вмурован в печь *2*, которая отапливается форсункой *3*. Расплавленный свинец, нагретый до 450—500°, перетекает по желобу *4* в воронку *5* окислительного котла *6*. Дымовые газы из-под плавильного котла проходят под окислительный котел и затем уходят в боров *7*. Воздух в окислительный котел подают вентилятором *8*.

Глет, содержащий 15—20% неокисленного свинца, уносится через слегка наклонную шахту *9* в сухую пыльную камеру *10*. В шахте происходит незначительное окисление металлического свинца. Вследствие большого сечения шахта служит сепаратором и не пропускает крупных частиц глета и свинца. Пыльная камера сложена из кирпича, а дно ее составлено из железных листов *11*, образующих двугранный угол, в вершине которого расположен шнек *12*. Осаждающийся глет ссыпается в шнек и выводится из камеры. Газовая суспензия выходит из камеры *10* через трубу *13* в трубу большего сечения *14*, соединяющую сухую пыльную камеру с мокрой *15*.

Учитывая склонность глета осаждаться в трубах горизонтальных или с малым наклоном, все трубопроводы делают под большими углами к горизонтали. Если же необходимо применять горизонтальные участки, то их снабжают шнеками (как в трубе *14*). В сухой камере и дополнительных уловителях осаждается 88—92% глета, а около 8—12% его уносится в мокрые камеры. Мокрые камеры выполнены из бетона, имеют пирамидальное дно и желоб снаружи. Передняя стенка их не доходит до дна и образует гидравлический затвор.

В верхнюю часть мокрой камеры впрыскивается вода, которая захватывает глет. Образовавшаяся суспензия откачивается непрерывно центробежным насосом *17а* и поступает на отстаивание в сгуститель непрерывного действия *48*. Осветлившаяся в сгустителе вода возвращается на орошение мокрой камеры. Глетная паста выгружается из сгустителя диафрагмовым насосом *49* в сборник *50*, откуда шестеренчатым насосом *51* передается по трубам на производство свинцовых белил или кронов.

Из второго отделения камеры *15* эксгаустер *16* засасывает газ, создавая таким образом разрежение по всей системе до плавильного котла. Этот эксгаустер нагнетает газ в третье и четвертое отделения мокрой камеры, откуда он выбрасывается в атмосферу (с очень малым содержанием глета). Воду из желобов насосом *17* подают в эксгаустер и камеру.

Выходящий из шнека *12* глет-сырец (зеленый глет) идет, в зависимости от сорта, по одному из трех направлений: 1) в отделение для получения сурика, 2) на размол и упаковку, 3) на доокисление в печи второго обжига.

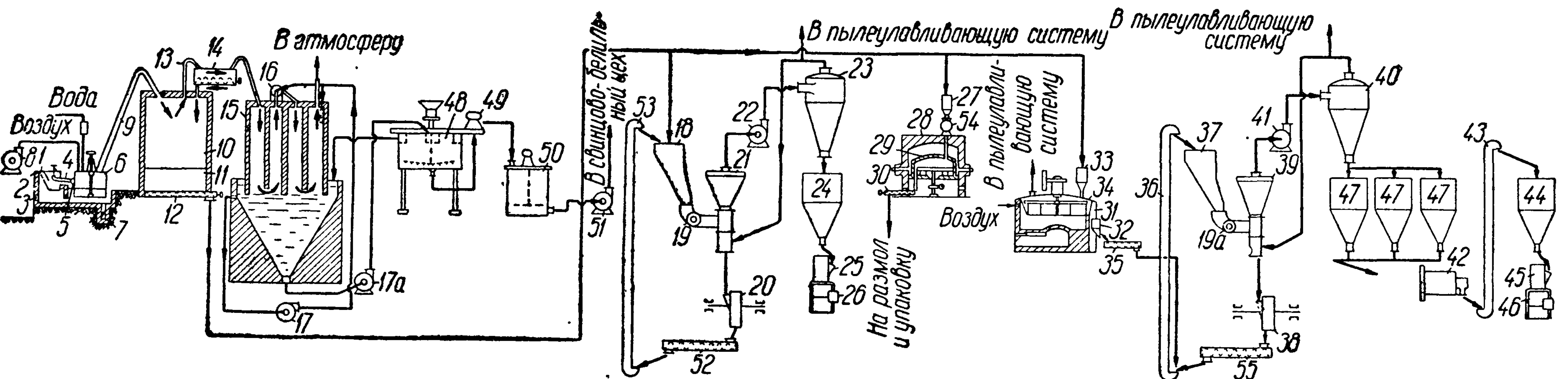


Рис. 157. Схема получения глета и сурика:

1 — плавильный котел; *2* — печь; *3* — форсунка; *4* — желоб; *5* — воронка; *6* — окислительный котел; *7* — боров; *8, 22, 41* — вентиляторы; *9* — шахта; *10* — сухая пыльная камера; *11* — железные листы, образующие дно пыльной камеры; *12, 30, 35, 52, 55* — шнеки; *13* — труба для выхода газа; *14* — труба, соединяющая сухую и мокрую пыльные камеры; *15* — мокрая пыльная камера; *16* — эксгаустер; *17* — насос для подачи воды из желоба в камеру; *17а* — центробежные насосы для откачки глетной суспензии; *18* — бункер; *19, 19а* — питатели; *20, 38* — дезинтеграторы; *21, 39* — сепараторы; *23, 40* — циклоны; *24* — бункер для готовой продукции (глета первого обжига); *25* — упаковочная машина; *26, 46* — контейнеры; *27* — загрузочный бункер; *28* — печь второго обжига; *29* — муфель; *31* — шпиндель; *32* — бункер для сурика; *33* — загрузочный бункер; *34* — печь для окисления глета в сурик; *36, 43, 53* — элеваторы; *37* — бункер дробильно-сепарационной установки; *42* — смесильный барабан; *44* — бункер упаковочного отделения; *45* — упаковочная машина; *47* — бункеры для отсепарированного сурика; *48* — сгуститель непрерывного действия; *49* — диафрагмовый насос; *50* — сборник глетной пасты; *51* — шестеренчатый насос; *54* — питатель печи второго обжига.

Внутрицеховой транспорт глета осуществляется системой шнеков и элеваторов. Вследствие большого числа сортов глета (до 9), различающихся по чистоте, содержанию металлического свинца, физическим свойствам, и недопустимости загрязнения высших сортов низшими в цехе имеется несколько (не показанных на схеме) параллельных транспортных систем.

Ввиду неизбежного истирания как аппаратов, так и транспортирующих устройств, глет, направляемый на дальнейшую обработку, несколько обогащается железом.

Глет, выпускаемый в виде готового продукта, поступает в бункер *18*, откуда питателем *19* подается на размольную установку, состоящую из дезинтегратора *20*, сепаратора *21*, вентилятора *22* и циклона *23*. Из циклона глет поступает в один из бункеров готовой продукции *24*, питающих упаковочную машину *25*, которая насыпает его в бочки или металлические контейнеры *26*. Крупная фракция глета, осевшая в сепараторе *21*, возвращается в дезинтегратор. Часть воздуха из цикла выводится в пылеуловительную систему.

Глет с содержанием малых количеств свинца (0,1 и 1%) получают в результате дополнительного его нагревания и окисления в печах второго обжига *28*. Эти печи (муфельного типа) снабжены мешалкой, делающей 0,9 об/мин. Привод мешалки устроен снизу. Обогрев печи осуществляют сжиганием топлива в выносных топках. Температуру в муфеле поддерживают в пределах 600—700°. Печи второго обжига могут работать периодически и непрерывно. Продолжительность цикла при периодической работе составляет 3—4 часа, разовая загрузка 1000—1200 *кг*. При непрерывной работе глет-полуфабрикат загружается в центр печи непрерывно. Производительность печи при этом колеблется от 400 до 700 *кг/час* и зависит от дисперсности глета-полуфабриката, содержания в нем металлического свинца, а также от допустимого количества свинца, остающегося в глете после обжига.

Глет-сырец с содержанием до 15—20% металлического свинца, направляемый на вторичный обжиг, из шнека *12* поступает в загрузочный бункер *27*, расположенный над печью второго обжига *28*. Из бункера *27* глет подается питателем *54* в муфель *29*. По окончании процесса обжига образовавшийся ромбический глет ссыпается через отверстие в поде в шнек *30*, снабженный для быстрого охлаждения глета водяной рубашкой. Из шнека *30* глет поступает на дробильно-сепарационную установку, аналогичную описанной выше, а затем на упаковку.

В котле для окисления свинца *6* процесс регулируется изменением температуры, количества подаваемого воздуха и воды. Кроме того, процесс окисления зависит от числа оборотов мешалки. С повышением температуры, при прочих равных условиях, процесс ускоряется и содержание металлического свинца в глете уменьшается. Для снижения содержания свинца необходимо уменьшить

количество подаваемого в котел воздуха; но чтобы не нарушить при этом тепловой режим, следует увеличить подачу воды. Увеличение подачи воздуха или воды, при сохранении остальных параметров процесса, повышает содержание металлического свинца.

Так как свойства глета, особенно аккумуляторного, очень сильно изменяются при сравнительно небольших отклонениях в режиме процесса, следует вести тщательный контроль за количеством воздуха, температурой поступающего свинца, скоростью его подачи и температурой в окислительном котле.

Одним из недостатков работы окислительного котла является налипание глета и свинца на внутренние поверхности. Это ведет к уменьшению объема реакционного пространства, вследствие чего изменяются условия окисления свинца. Чистку производят раз в смену, причем сбиваемый со стенок глет остается в аппарате. Этот глет обладает совершенно иными свойствами, чем получаемый при нормальном процессе.

На производство 1 *т* глета-сырца расходуют:

Металлического свинца	0,937—0,938 *т*
Электроэнергии	74 *квт-ч*

Производительность окислительных котлов доходит до 950—1000 *кг* глета в час.

На производство 1 *т* глета второго обжига расходуют:

Глета-сырца	0,995 *кг*
Воды	0,4 $м^3$
Электроэнергии	62 *квт-ч*

В приведенную выше схему получения глета могут быть внесены следующие изменения: вместо сухих пыльных камер целесообразнее установить циклоны или систему осадительных бункеров, а вместо мокрых камер — скрубберы или автоматические рукавные фильтры. Глет, осаждающийся в скрубберах, следует откачивать насосами в виде суспензии.

Качество глета должно удовлетворять следующим требованиям:

	Глет 0	Глет 1	Глет 2
Содержание окиси свинца PbO в %, не менее	99	99,9	95
Содержание металлического свинца в %, не более . .	1	0,1	5
Содержание двуокиси свинца PbO_2 в %, не более . .	—	0,3	—

К качеству аккумуляторного глета предъявляют ряд дополнительных требований.

Технологический процесс производства сурика

Единственным методом получения сурика является окисление глета кислородом воздуха. Окисление глета в сурик производится в специальных печах с механическим перемешиванием.

Печь для окисления глета в сурик без применения давления (рис. 158) состоит из чугунного корпуса *1* с плоским точеным подом *2*. По оси печи установлен вал *11* (делает около 4 об/мин), на

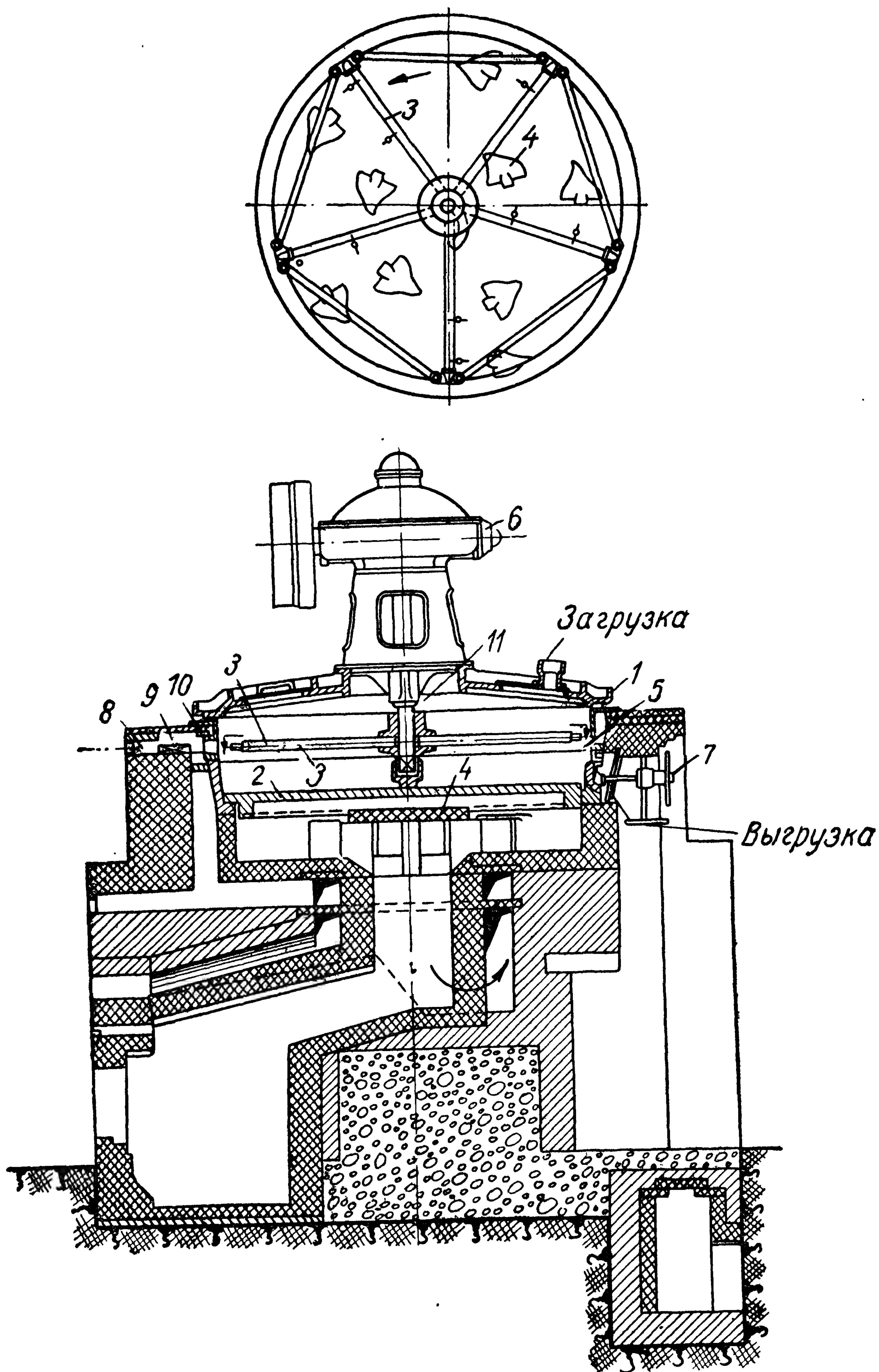


Рис. 158. Печь для окисления глета в сурик:

1 — корпус; *2* — под; *3* — водила; — гребки; *5* — пробка; *6* — червячная передача; *7* — шпиндель; *8* — глазок; *9* — канал; *10* — отверстие для подачи воздуха; *11* — вал.

котором укреплены водила *3*. На последние насажены гребки *4* (показаны в плане) таким образом, что при вращении вала след одного гребка немного перекрывает след другого. Форма гребков такова, что они только перемешивают сурик. На задней стороне гребков имеются направляющие плоскости, которые при обратном вращении вала во время разгрузки печи сгребают сурик к периферии. Для разгрузки печи открывают пробку *5*. Вращение вала производится через червячную передачу *6*. Нижняя поверхность гребков пришлифована к поду. Подшипники имеют водяное охлаждение. Шамотная плита над топкой служит для предохранения пода от возможного перегревания при непосредственном ударе пламени. Воздух, необходимый для окисления глета в сурик, проходит через глазок *8* в канал *9*, где он немного подогревается, а затем входит в печь через отверстие *10*. В печь с диаметром пода 3,5 *м* загружают в один прием 3—3,5 *т* глета.

Главный недостаток конструкции печи заключается в том, что крышка охлаждается воздухом, вследствие чего температура верхней части глета (или сурика) оказывается ниже оптимальной. Это вызывает необходимость перегревать под выше оптимальной температуры окисления глета (а иногда и выше температуры разложения сурика). Эти обстоятельства почти удваивают продолжительность процесса по сравнению с процессом в условиях постоянной оптимальной температуры. Цикл в печи продолжается обычно от 19 до 25 час., из которых на окисление глета приходится от 16 час. 30 мин. до 22 час. 35 мин.

Схема производства сурика из глета показана на рис. 157.

Глет (с содержанием до 20% металлического свинца) из шнека *12* передают системой шнеков и элеваторов в загрузочный бункер *33*, расположенный над печью *34*. Во время загрузки глета температура в печи не должна превышать 300°, так как вследствие интенсивного окисления свинца происходит резкий подъем температуры, что ведет к образованию комков глета, которые внутри не окисляются в сурик. Отходящий воздух из печи направляется в пылеулавливающую систему или камеру *15*.

По окончании процесса, что определяют анализом сурика на содержание PbO_2, шпинделем *31* открывают пробку и переключением рубильника электромотора меняют направление вращения вала. При этом сурик выгребается в бункер *32*, где остается для охлаждения. Затем шнеком *35* и элеватором *36* его направляют в бункер *37* дробильно-сепарационного отделения. Дробление сурика производят на установке, аналогичной дробильно-сепарационной установке для глета. Из циклона *40* отсепарированный сурик ссыпается в один из бункеров *47*.

Хранящийся в бункерах продукт от нескольких операций смешивают в смесительном барабане *42* для получения однородной партии. Готовый сурик передают в бункер *44* упаковочного отде-

ления, а упаковочная машина *45* насыпает его в бочки или металлические контейнеры.

Основной недостаток этих печей заключается в длительности процесса окисления и его периодичности. От этого недостатка свободна установка для получения сурика, работающая под давлением. В этой установке процесс окисления глета в сурик проте-

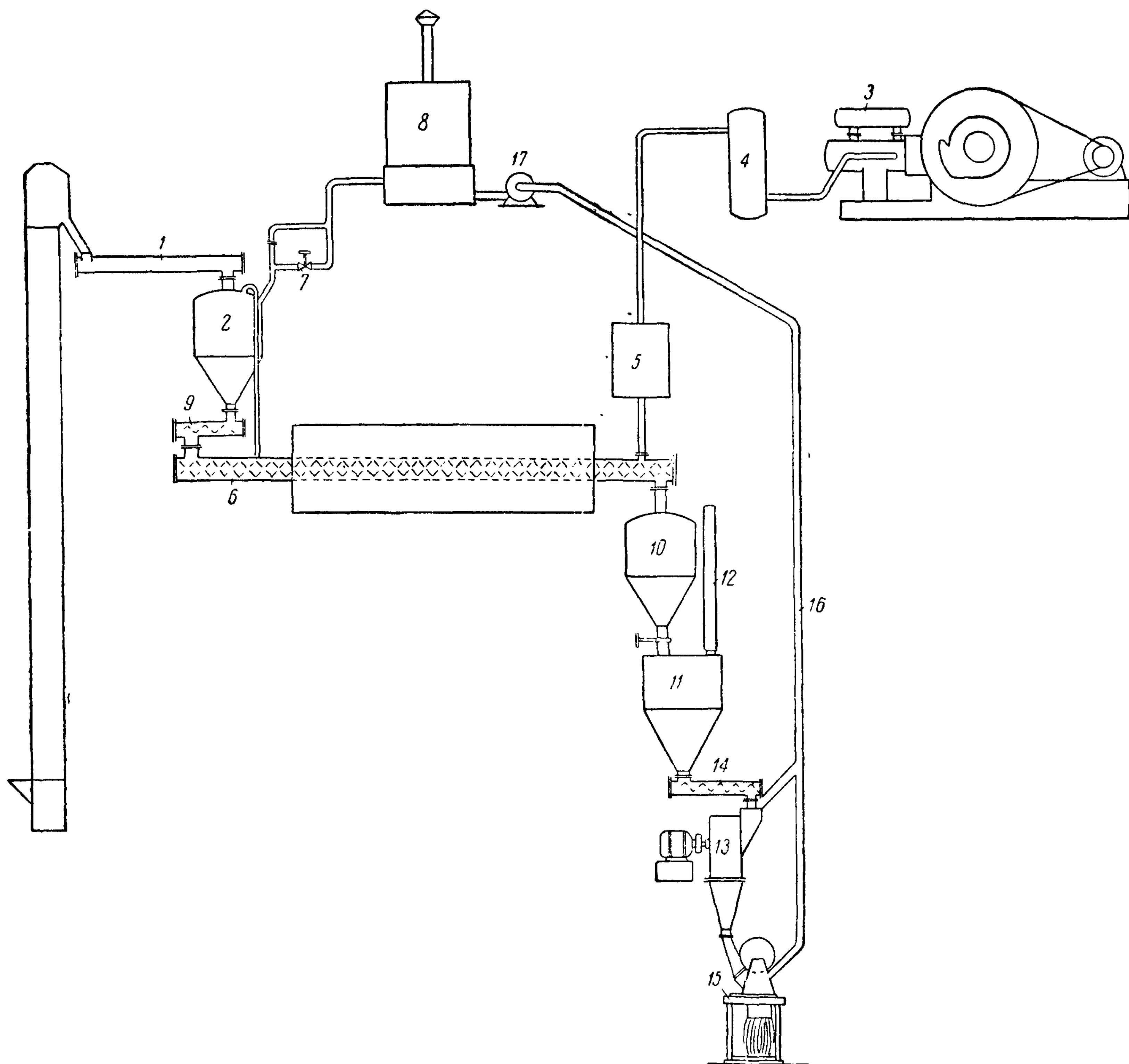


Рис. 159. Схема установки для получения сурика под давлением:
1 — шнек; *2* — бункер-питатель; *3* — компрессор; *4* — маслоотделитель; *5* — подогреватель; *6* — окислительная труба; *7* — предохранительный клапан; *8* — бета-фильтр; *9* — шнек-питатель; *10* — бункер-приемник; *11* — сборник; *12* — фильтр; *13* — размольная установка; *14* — шнек-питатель; *15* — упаковочная машина; *16* — воздуховод; *17* — вентилятор.

кает вдвое быстрее, чем в описанных печах, и при небольших изменениях ее можно сделать непрерывно-действующей. Быстрое окисление глета в этой установке достигается за счет повышения давления воздуха, подаваемого для окисления, до ~30 *атм*. Схема установки приведена на рис. 159.

Глет подают шнеком *1* в бункер-питатель *2* из литой стали. Его емкость обеспечивает суточную работу установки, а толщина стенок — работу под давлением до 30 *атм*. После заполнения глетом

бункер отключают от шнека при помощи заглушки, установленной в верхнем фланце. Из бункера-питателя *2* глет подается шнеком-питателем *9* в трубу *6* длиной 17 *м*, в которой происходит окисление глета в сурик. Вдоль этой трубы глет продвигается шнеком, находящимся внутри ее. Труба изготовлена из специальной стали. Средняя часть трубы длиной 6 *м* проходит через печь, обогреваемую электрическими элементами, расположенными внутри нее на специальных стеллажах. Нагревание печи регулируют с таким расчетом, чтобы в трубе поддерживалась необходимая для окисления глета температура (450—550°).

Воздух для окисления глета подают компрессором *3* в количестве ~225 $м^3$/*час*. До поступления в трубу воздух проходит маслоотделитель *4* и подогреватель *5*, представляющий собой змеевик, включенный во вторичную обмотку трансформатора.

При повышении давления воздуха сверх заданного срабатывает клапан *7*, выпускающий избыток воздуха в бета-фильтр *8*, задерживающий увлеченные воздухом частицы глета.

Из трубы для окисления сурик поступает в бункер-приемник *10*, емкость которого также рассчитана на суточную работу установки. После окончания процесса сурик из бункера-приемника *10* ссыпают в сборник *11*, снабженный суконным фильтром *12* для выпуска воздуха в атмосферу. Емкость сборника рассчитана на прием нескольких партий сурика. Из сборника *11* сурик шнеком-питателем *14* подают в размольную установку *13* для измельчения случайных комков. Из размольной установки сурик поступает в упаковочную машину *15*.

Во избежание пыления воздух из шнека-питателя *14* и упаковочной машины *15* отсасывается вентилятором *17* через воздуховод *16* в бета-фильтр *8*.

Продолжительность пребывания глета в трубе для окисления — 60 мин. За сутки такой агрегат дает до 6 *т* сурика с содержанием 30—33% PbO_2. Содержание PbO_2 в сурике можно регулировать, меняя число оборотов шнека в трубе для окисления и тем самым скорость прохождения глета по трубе. При уменьшении времени пребывания глета в трубе содержание PbO_2 падает до 26%.

В такой установке процесс окисления глета протекает значительно быстрее по сравнению с процессами в печах, описанных выше. Для превращения процесса в непрерывный установка должна быть снабжена вторым бункером-питателем и вторым бункером-приемником с тем, чтобы в то время, когда работает одна пара (питатель и приемник), можно было бы подготовить к работе вторую пару.

Сурик для малярных работ и для производства стекла должен удовлетворять следующим требованиям:

Содержание окислов свинца в %, не менее	99,0
в том числе содержание PbO_2 в %, не менее	26,0
Содержание веществ, нерастворимых в азотной кислоте, в %, не более	0,2

К сурику, применяемому для производства аккумуляторов, предъявляется ряд дополнительных требований в отношении чистоты продукта, так называемой абсорбции серной кислоты и насыпного веса. Последние два показателя могут быть изменены размолом, но так как при размоле частица сурика измельчается и обнажается поверхность ядра, состоящая из глета, то дробленый сурик при производстве аккумуляторов проявляет иные свойства по сравнению с недробленым. Применение такого сурика для производства аккумуляторов часто приводит к получению брака.

На производство 1 *т* сурика расходуется:

Глета	0,976 *т*
Воды	2,2 *м³*
Электроэнергии	73,5 *квт-ч*

Литература к главам X—XIX

1. К. Jablozynski, Chem. Ind., **31**, 683 (1908).
2. L. Bock, Herstellung von Buntfarben, Halle, 1927, стр. 21—41.
3. H. Schulze, Lieb. Ann. Chem., **126**, 49 (1863).
4. Grahman, Z. anorg. Chem., 81, 264, 306 (1913).
5. Jager, Germs, Z. anorg. Chem., **119**, 145 (1921).
6. И. Сапгир, И. Рассудова, Циркуляр НИИЛК, № 6, 1932.
7. H. Wagner, Z. ang. Chem., **44**, 665 (1931); Z. anorg. Chem., **208**, 240 (1932); Farben. Ztg., **38**, 932 (1933).
8. Ф. Квитнер, И. Сапгир, И. Рассудова, Z. anorg. Chem., **204**, 315 (1932).
9. Milbauer, Kohn, Chem. Ztg., **46**, 1145 (1922).
10. Grimm, Z. phys. Chem., **98**, 353 (1921); **102**, 141 (1922); Z. Krystall., **57**, 574 (1923); герм. пат. 419664; 565179.
11. И. Рискин, М. Меделяновская, Отчет НИИЛК, 1937.
12. И. Рассудова, В. Касаточкин, ПОХ, **3**, 634 (1937).
13. В. Панфилов, А. Бочков, ЖПХ, **26**, 681 (1953).
14. V. Wattson, H. Clav, J. Oil Colour Chem. Assoc., **27**, 3 (1944); **38**, 167 (1955).
15. М. Штерн, Г. Горелик, Отчеты ГИПИ-4, 1956 и 1957.
16. Pauley, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4224 (1954).
17. Oschmann, Peint. Pig. Ver., **27**, 559 (1951).
18. Williams, Chem. Eng., **56**, 121 (1949).
19. И. Рискин, М. Меделяновская, Отчет НИИЛК, 1937.
20. E. Lederere, пат. США 1926447; 2063254; герм. пат. 574379; 574380, 595473.
21. Linz, Ind. Eng. Chem., **31**, 298 (1939).
22. A. Coffer, Am. Ink Maker, **25**, 23, 55 (1947).
23. H. Wagner, R. Houg, Heintz, Zipfel, Z. anorg. Chem., **208**, 249 (1932).
24. Б. Царев, А. Брусиловский, Труды НИИЛК, вып. II, ГОНТИ, 1939, стр. 75.
25. И. Рискин, ЖПХ, **12**, 686, 1681 (1939).
26. И. Рискин, Г. Пугачева, ЖПХ, **12**, 1280 (1939).
27. И. Рискин, канд. диссертация, МХТИ им. Менделеева, 1943.
28. И. Рискин, авт. свид. 3059, 1938.
29. И. Рискин, О. Гуляева, Отчеты НИИЛК, 1936, 1938.
30. R. Leisy, пат. США 2251846, 1940.
31. M. Gröger, Z. anorg. Chem., **70**, 135 (1910).
32. Schulze, Z. anorg, Chem., **10**, 154 (1895); Briggs, J. Chem. Soc., **11**, 242 (1929).
33. W. Feinkneeht, L. Hugi-Carmes, Helv, chim. acta, **37**, 2094, 2107 (1954).

34. A. Woodword, E. Allen, R. Andersen, J. phys. Chem., **60**, 939 (1956).
35. И. Сапгир, И. Рассудова, ЖХП, **6**, 63 (1934).
36. Buchon, Fox, Oil Colour Trade J., **73**, 50 (1928).
37. Nortz, Rabate, Peint. Pig. Ver., **27**, 681, 765 (1951); Paint Oil Chem. Rev., **108**, 9 (1945).
38. L. Bock, Koll. Z., **20**, 145 (1912).
39. И. Рискин, О. Гуляева, Отчет НИИЛК, 1936.
40. M. Kastens, M. Prigostky, Ind. Eng. Chem., **41**, 2376 (1949).
41. Eikhoff, Kebricj, Paint Oil Chem. Rev., **112**, 18 (1949).
42. Müller, Loffler, Z. ang. Chem., **46**, 538 (1933).
43. O. Milligan, J. phys. Chem., **38**, 797 (1934).
44. Л. Черский, Э. Зелинский, Ann. chim., **26**, 134 (1952).
45. F. Ullman, Enzyklopädie der Technischen Chemie, т. 2, 1928, стр. **740**.
46. Allen, Grenshaw, Z. anorg. Chem., **79**, 154 (1913).
47. М. Бородина, О. Гуляева, Бюллетень по обмену опытом в лакокрасочной промышленности, № 11—12, 1937, стр. 78.
48. А. Муромцев, Бюллетень по обмену опытом в лакокрасочной промышленности, № 11—12, 1940, стр. 25.
49. Klobukow, J. prakt. Chem., **39**, 411 (1887).
50. Bigelow, Silwerman, J. Am. Ceram. Soc., **16**, 214 (1933).
51. В. Артамонов, ЖПХ, **23**, 800 (1950).
52. Curtus, Wright, J. Oil Colour Chem. Assoc., **37**, 26 (1954).
53. И. Рискин, Т. Рогова, Отчеты ГИПИ-4, 1956—1958.
53а. В. Глотов, Отчет ЦЗЛ Завода художественных красок, 1947; А. Мизне, Е. Зельдин, Отчет Завода художественных красок, 1948.
54. Mann, Der Farben Chemiker, № 11 (1937).
55. A. Eibner, Malmaterialienkunde, 1911.
56. Raikow Z., ang. Chem., **29**, 196, 239 (1916).
57. A. Wohl, Ber. Chem. Ges., **27**, 1432 (1894).
58. В. Лукашевич, М. Ворошилова, АКП, **5**, 277 (1935).
59. И. Рискин, ЖПХ, **19**, 148, 569 (1946).
60. И. Рискин, Т. Великославинская, ЖПХ, **19**, 262, 271 (1946).
61. И. Рискин, Т. Великославинская, Отчеты ГИПИ-4, 1944 и 1945.
62. Penimann, Zopf, пат. США, 1347061, 1920.
63. Firemann, Ind. Eng. Chem., **17**, 603 (1924).
64. И. Рискин, Т. Великославинская, авт. свид. 77406; Отчеты ГИПИ-4, 1947 и 1952.
65. Holtrop, Przem. Chem., **7**, 565 (1951).
66. И. Рискин, ЖПХ, **11**, 926 (1938).
67. Н. Качалов, Керам. пром., № 3 (1946).
68. И. Рискин, И. Нерославская, Г. Пугачева, ЖОХ, **6**, 148 (1939).
69. Noponen, Shetnicki, Paint Oil a. Chem. Rev., **112**, 20 (1949).
70. Пат. США 2634193.
71. Д. Отмер (ред.), Процессы в кипящем слое, Гостехиздат, 1958.
72. Г. Лейзерович, И. Бобина, Э. Серебренникова, Обжиг цинковых концентратов в кипящем слое, Металлургиздат, 1959.
73. T. Blicke, Madyar Kemik. Lapia, **13**, 203 (1958).
74. J. Dankiewicz, J. Kopezynsky, W. Stelmachowski, Przem Chem., **10**, 121 (1954).
75. И. Рискин, М. Файнберг, Отчет ГИПИ-4, 1959.
76. И. Рискин, Т. Великославинская, Отчет ГИПИ-4, 1950.
77. В. Наумов, Охра, 1932.
78. Ю. Розанов, К. Толстихина, Природные минеральные пигменты, Гизместпром, 1947.
79. С. Михайлов, Производство земляных и минеральных пигментов, 1916.
80. J. Matiello, Protective and Decorative Coating, New York, 1947.
81. И. Плаксин, К. Руденко, А. Смирнов, А. Троицкий, М. Фиш-

ман, Технологическое оборудование обогатительных фабрик, Углетехиздат, 1955.
82. A. Simon, Koll. Z., **46**, 161 (1928).
83. A. Simon, E. Thaller, Z. anorg. Chem., **161**, 113 (1927).
84. Bacarada, Gas. chim. ital., **66**, 539 (1936).
85. O. Jordan, Korrosion u. Metall., **20**, 215 (1944).
86. N. Kopyloff, Peint. Pig. Ver., **25**, 144 (1949).
87. K. Zingibl, Iron a. Steel, **24**, 101 (1953).
88. Korinth, Angew. Chem., **1952**, 263.
89. Dreehsel, J. prakt. Chem., **8**, 330 (1873); **11**, 309 (1875).
90. Г. Шелинский, Бюллетень по обмену опытом в лакокрасочной промышленности, № 2, 1940, стр. 19.
91. Read, J. Oil Colour Chem. Assoc., **33**, 295 (1950).
92. Kassner, Rev. Chem. Ind., **1897**, 227.
93. Я. Герасимов, А. Крестовников, Химическая технология в цветной металлургии, вып. 2, ОНТИ, 1933.
94. Adding, Cohen, Z. phys. Chem., **168**, 188 (1934).
95. Е. Богоявленский, Л. Сахарова, Отчет НИИЛК, 1938.
96. M. Le Blanc, E. Eberius, Z. phys. Chem., **160**, 59 (1932).
97. Е. Роде, ЖРФХО, **12**, 1419 (1930).
98. L. Birchumshaw, G. Preston, Phil. Mag., № 170, 769 (1938).
99. A. Krupkowski, S. Balicki, Metaux et corrosion, **12**, 89 (1937).
100. Е. Шпитальский, З. Иофа, В. Командин, Сообщения о технических работах в республике, вып. XX, 1925.
101. З. Иофа, ЖПХ, **8**, 397 (1935); Е. Шпитальский, З. Иофа, авт. свид. 15036.
102. Л. Сахарова, Б. Левитина, Труды НИИЛК, вып. II, ГОНТИ, 1939, стр. 7.
103. П. Краузе, О. Краузе, ЖПХ, **11**, 403 (1938).

ЗЕЛЕНЫЕ, СИНИЕ И ФИОЛЕТОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Зеленые, синие и фиолетовые пигменты по своим хромофорам разделяются на:

1) хромовые пигменты (хромофор Cr^{3+});
2) кобальтовые пигменты (хромофор Co^{2+});
3) медные пигменты (хромофор Cu^{2+});
4) марганцовые пигменты (хромофоры Mn^{3+}, Mn^{5+}, Mn^{6+});
5) железная лазурь [хромофор $(CN)_6^{4-}$];
6) ультрамарин (сложный хромофор).

Глава XX

ХРОМОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Все соединения трехвалентного хрома окрашены в зеленый или фиолетовый цвет. В качестве пигментов применяют следующие соединения зеленого цвета:

1) окись хрома Cr_2O_3;
2) гидрат окиси хрома $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, известный под названием изумрудная зелень;
3) фосфаты и силикаты хрома;
4) некоторые соединения типа шпинелей.

Из этих соединений практическое значение в качестве пигментов имеют только окись хрома и изумрудная зелень.

Силикаты хрома и хромовые шпинели применяют в ограниченном количестве в керамической промышленности. Фосфаты хрома в настоящее время существенного практического значения не имеют.

Для соединений хрома характерно изменение окраски в широких пределах при постоянном химическом составе. Свойство это характерно не только для твердых соединений, у которых изменение цвета может быть обусловлено дисперсностью и кристаллической структурой частиц, но также и для растворов. Окраска растворов солей хрома может колебаться от зеленой до фиолетовой в зависимости от температуры раствора, его концентрации, наличия избытка кислоты и т. д.

ОКИСЬ ХРОМА

Окись хрома впервые была получена в 1809 г. прокаливанием хромовокислой ртути:



$$2Hg_2CrO_4 \longrightarrow Cr_2O_3 + 4Hg + 2{,}5O_2$$

Вскоре был открыт способ получения окиси хрома прокаливанием смеси хромпика с серой, углем или хлористым аммонием.

Состав, свойства и области применения

Окись хрома представляет собой оливково-зеленый пигмент с оттенками от желтоватого до синеватого. Ее цветовые характеристики: $\lambda = 564$—566; $p = 41$—42; $r = 16{,}2$—$16{,}6$. Кристаллизуется в гексагональной системе (тип корунда) с параметрами кристаллической решетки $a = 5{,}38$ Å, $\beta = 54°30'$.

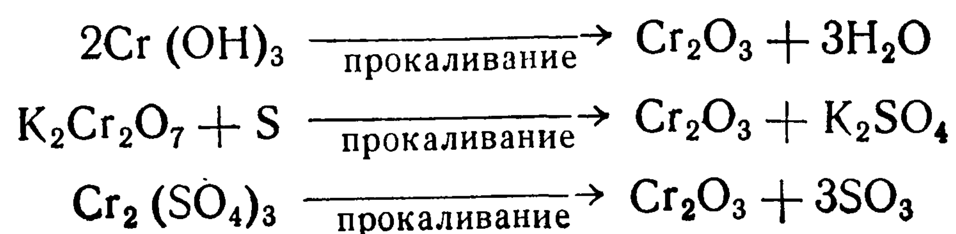
Окись хрома обладает очень высокими пигментными свойствами: ее укрывистость составляет 8—12 *г/см*², она нерастворима в кислотах и щелочах и чрезвычайно стойка по отношению к действию света, атмосферных влияний, высокой температуры и агрессивных газов (SO_2, H_2S). Уд. вес окиси хрома составляет 4,64, маслоемкость 23—27, насыпной вес 1160 *г/л*, уд. поверхность 6—7 *м*²/*г*.

Окись хрома используют для всех видов малярных работ, особенно в тех случаях, когда окраска должна быть очень устойчивой. Обычно окись хрома применяют в смеси с наполнителями, содержание которых, благодаря ее высокой укрывистости, может доходить до 70—75% от веса смеси. Следует, однако, отметить, что из-за серого оттенка пигмента и сравнительно высокой стоимости применение его несколько ограничено.

Окись хрома имеет большое значение для производства художественных красок, для печати денежных знаков, а также для живописи по фарфору.

Химические основы процесса

Окись хрома в природе не встречается. Искусственно ее получают путем дегидратации гидрата окиси хрома, восстановления соединений шестивалентного хрома и разложения легко диссоциирующих солей хрома при высокой температуре. Происходящие при этом реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



$$2Cr(OH)_3 \xrightarrow[\text{прокаливание}]{} Cr_2O_3 + 3H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + S \xrightarrow[\text{прокаливание}]{} Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

$$Cr_2(SO_4)_3 \xrightarrow[\text{прокаливание}]{} Cr_2O_3 + 3SO_3$$

Наибольшее значение для практических целей имеют методы восстановления соединений шестивалентного хрома и дегидратации гидрата окиси хрома.

Гидрат окиси хрома $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ разлагается при 400—500°. Методы его получения и свойства будут описаны ниже (стр. 534—535). Для производства окиси хрома большей частью применяют гидрат окиси хрома, образующийся в процессе восстановления водных растворов хромпика органическими соединениями при нагревании под давлением [1].

Из соединений шестивалентного хрома обычно применяют хромовый ангидрид, а также бихромат аммония, калия и натрия.

Хромовый ангидрид CrO_3 плавится при 197—198°, а при 200° разлагается с образованием окиси хрома:



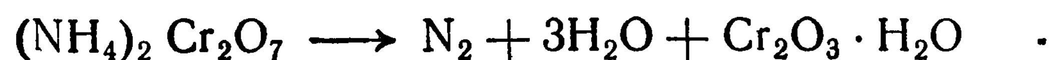
$$2CrO_3 \longrightarrow Cr_2O_3 + 1{,}5O_2$$

Эта простая реакция обычно сопровождается побочными реакциями вследствие склонности хромового ангидрида к образованию стойких соединений с окисью хрома — хроми-хроматов состава $CrO_3 \cdot nCr_2O_3$.

Хроми-хроматы окрашены в черный цвет и с трудом разлагаются при прокаливании. Чтобы предупредить их образование, хромовый ангидрид прокаливают при высокой температуре и добавляют к нему восстановители. В этих условиях хроми-хроматы не образуются.

Бихромат аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ разлагается при сравнительно низкой температуре. Состав образующегося при этом окисла хрома в значительной мере зависит от условий разложения. При 190° бихромат аммония сгорает с образованием гидрата двуокиси хрома $CrO_2 \cdot H_2O$ (блестящий черный порошок); последний при высокой температуре разлагается на окись хрома и воду.

В вакууме при 190—200° бихромат аммония (так же как и моно- и трихромат) разлагается с образованием аморфного моногидрата окиси хрома $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ черного цвета:



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + 3H_2O + Cr_2O_3 \cdot H_2O$$

При высокой температуре бихромат аммония разлагается сразу на окись хрома, воду и азот:



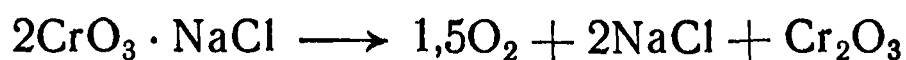
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

Бихромат калия и натрия (калиевый и натриевый хромпик) $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7$ — соединения очень стойкие к действию высоких температур; получение из них окиси хрома непосредственно прокаливанием возможно только при очень высокой температуре и в присутствии флюса. Так, например, в случае прокаливания смеси, состоящей из равных частей калиевого хромпика и поваренной

соли, при температуре красного каления образуется окись хрома в виде крупных черных кристаллов. Реакция протекает в две стадии:



$$K_2Cr_2O_7 + 2NaCl \longrightarrow K_2O + 2CrO_3 \cdot NaCl$$



$$2CrO_3 \cdot NaCl \longrightarrow 1{,}5O_2 + 2NaCl + Cr_2O_3$$

Такая окись хрома совершенно непригодна для применения в качестве пигмента.

Окись хрома в виде мелкого порошка зеленого цвета можно получить только прокаливанием калиевого или натриевого хромпика в присутствии восстановителей или веществ, образующих с щелочным металлом хромпика прочные соединения и тем самым освобождающих хромовый ангидрид. Восстановители при сгорании дают окислы (ангидриды кислот), которые реагируют с щелочным металлом хромпика с образованием прочного соединения. К таким веществам относятся, например, сера, уголь и углеродсодержащие вещества, аммонийные соли, в частности хлористый аммоний, и гипс.

При высокой температуре сера и уголь восстанавливают шестивалентный хром в трехвалентный, а щелочной металл хромпика реагирует с получающимися при этом ангидридами (CO_2, SO_3) и образует соль:



$$K_2Cr_2O_7 + S \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2O_3$$



$$K_2Cr_2O_7 + 2C \longrightarrow K_2CO_3 + CO + Cr_2O_3$$

Вследствие быстрого восстановления хромпика образование трудно разлагаемых хроми-хроматов не происходит.

Восстанавливающее действие аммонийных солей основано на способности аммонийной группы окисляться с образованием воды и азота; щелочной металл хромпика дает при этом соль с кислотным радикалом аммонийной соли:



$$K_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl \longrightarrow 2KCl + 4H_2O + N_2 + Cr_2O_3$$

Разложение калиевого хромпика в присутствии гипса происходит вследствие диссоциации гипса и реакции между окислом щелочного металла хромпика и серным ангидридом:



$$K_2Cr_2O_7 + CaSO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + CaO + 1{,}5O_2 + Cr_2O_3$$

Получающуюся в результате реакции окись кальция следует удалять промывкой слабым раствором соляной кислоты.

Образование окиси хрома в процессе прокаливания калиевого или натриевого хромпика в присутствии восстановителей, особенно серы, происходит при сравнительно низких температурах (около 300°); однако для получения окиси хрома удовлетворительного качества прокаливание необходимо производить при 600—700°, так как только в этом случае окись хрома образуется в кристаллическом состоянии и разлагаются побочные продукты, возникающие на промежуточных стадиях реакции. При температурах выше 700—800° окись хрома частично сплавляется с образующимися при реакции солями (K_2SO_4, K_2CO_3) и окрашивается в темный цвет.

При продолжительном прокаливании часть окиси хрома окисляется кислородом воздуха в хромат, который во время промывки прокаленной шихты растворяется в воде и теряется для производства. Особенно много получается хромата при применении в качестве восстановителя угля вследствие щелочности среды. В этом

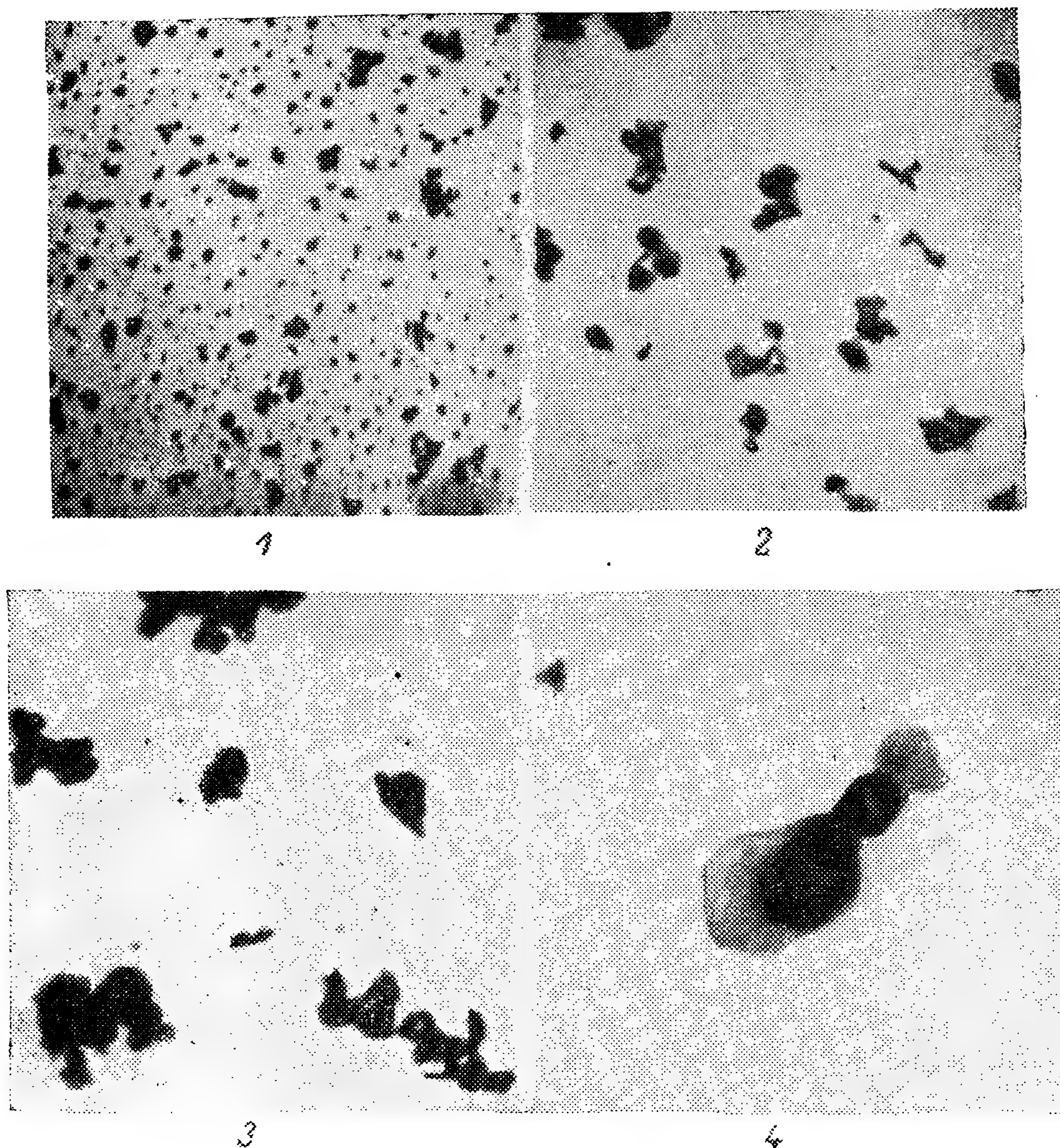
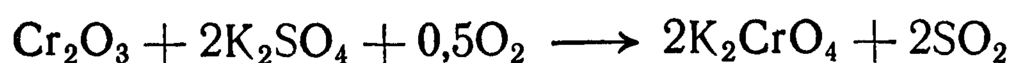


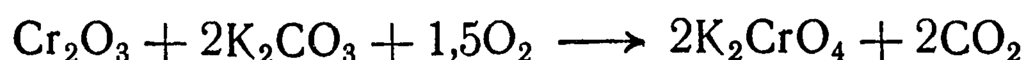
Рис. 160. Влияние температуры прокаливания на размер частиц окиси хрома:

1 — 600°; *2* — 800°; *3* — 920°; *4* — 1020—1050°. ×11 000.

случае выход пигмента может снижаться до 60% от расчетного значения. При окислении окиси хрома происходят следующие реакции:



$$Cr_2O_3 + 2K_2SO_4 + 0{,}5O_2 \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 2SO_2$$



$$Cr_2O_3 + 2K_2CO_3 + 1{,}5O_2 \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 2CO_2$$

Оттенок окиси хрома колеблется от желтоватого до синеватого в зависимости от исходного соединения хрома, температуры прокаливания и присутствия некоторых добавок. Так, например, при прокаливании гидрата окиси хрома в присутствии небольшого количества щелочи получается пигмент с желтоватым оттенком,

а в присутствии борной кислоты — с синеватым оттенком. Получению синеватого оттенка способствует также повышение температуры прокаливания. Окись хрома, полученная из бихромата аммония в две стадии, т. е. сжиганием с последующим прокаливанием, обладает блеклым цветом в отличие от окиси хрома, приготовленной в одну стадию при высокой температуре.

Температура прокаливания оказывает большое влияние не только на цвет, но и на малярно-технические свойства пигмента. Так, например, в случае прокаливания гидрата окиси хрома при 600° получается окись хрома темно-зеленого цвета с низкой укрывистостью и очень малым размером частиц. При повышении температуры прокаливания до 800° улучшаются цвет и укрывистость, увеличивается размер частиц. При 920° происходит значительное увеличение размера частиц, причем прокаленный продукт приобретает оптимальные пигментные свойства — цвет яркий светло-зеленый, укрывистость высокая. При дальнейшем увеличении температуры прокаливания (до 1000—1050°) частицы становятся слишком крупными для пигмента, цвет темнеет и приобретает сине-зеленый оттенок, укрывистость уменьшается.

На рис. 160 приведены снимки под электронным микроскопом образцов Cr_2O_3, полученных при разных температурах.

Кривые спектрального поглощения и отражения окиси хрома остаются постоянными, независимо от ее окраски. Так, например, совершенно идентичными оказались спектры трех различно окрашенных образцов Cr_2O_3, полученных восстановлением калиевого хромпика серой в обычных условиях, дополнительным прокаливанием образца при 1500° и сплавлением смеси $K_2Cr_2O_7$ с KCl при температуре красного каления.

Следовательно, изменения окраски связаны лишь с изменением физического состояния частиц — их дисперсности и организации кристаллической решетки.

Технологический процесс

Прокаливание гидрата окиси хрома

Для получения окиси хрома обычно применяют гидрат окиси хрома, являющийся отходом некоторых органических производств (например, производства бензоата натрия).

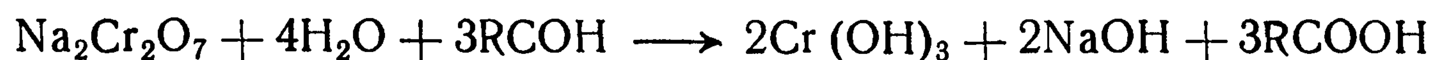
Гидрат окиси хрома можно также получить восстановлением водного раствора хромпика органическими соединениями, например мелассой, при нагревании под давлением.

Процесс проводят в стальных автоклавах большой емкости (~10 *м*³), снабженных змеевиком и мешалкой. Вначале загружают раствор натриевого хромпика концентрацией 65—70% (лучше смесь Na_2CrO_4 с $Na_2Cr_2O_7$ в отношении 1 : 4), нагревают его до 90°, закрывают автоклав, а затем медленно с помощью насоса вво-

дят раствор мелассы удельного веса 1,14 в количестве 40—45 вес. ч. на 100 вес. ч. хроматов (считая на $Na_2Cr_2O_7$). Реакция восстановления хромпика является сильно экзотермической, благодаря чему температура внутри автоклава повышается до 130—135°, а давление до 2,0—2,5 *атм*. Скорость добавления раствора мелассы определяется температурой реакции (135°). Длительность процесса при загрузке 5,5—6,0 *т* хроматов (считая на $Na_2Cr_2O_7$) составляет примерно 12 час.

Процесс может быть видоизменен таким образом, что смесь Na_2CrO_4 и $Na_2Cr_2O_7$ в отношении 1 : 1 смешивается с мелассой и накачивается в автоклав, а восстановление производится при температуре 120° и давлении 1,2—1,4 *атм*.

Ход реакции восстановления хромпика органическими соединениями может быть представлен следующим уравнением:



$$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2O + 3RCOH \longrightarrow 2Cr(OH)_3 + 2NaOH + 3RCOOH$$

Полученный гидрат окиси хрома в горячем состоянии накачивают в фильтрпрессы, где отмывают его от щелочи.

Процесс получения окиси хрома из гидрата заключается в следующем. Отмытую пасту гидрата окиси хрома загружают в чан с мешалкой (обычно стальной), добавляют воду из расчета получения суспензии с содержанием 60% воды (по отношению к окиси хрома) и вводят добавки, необходимые для сообщения пигменту того или иного оттенка. После тщательного перемешивания масса перекачивается насосом на барабанную сушилку, где высушивается до общего содержания воды 35%. Из сушилки гидрат окиси хрома с помощью шнека, охлаждаемого водой, подается во вращающуюся печь, где прокаливается на окись хрома. Таким образом, весь этот процесс является непрерывным.

В связи с наличием в гидрате окиси хрома щелочи, часть Cr_2O_3 при прокаливании окисляется в хромат. Продукт после прокаливания промывают до общего содержания водорастворимого $CrO_3 \sim 0,1\%$, после чего сушат его и размалывают. Промывка обычно производится репульпацией с фильтрацией на барабанных вакуум-фильтрах, сушка — в сушилках типа аэроформ (температура 180—190°, длительность сушки 2,5—3,0 часа), размол — в мельнице типа Раймонда.

Для получения пигмента с желтоватым оттенком в суспензию гидрата окиси (в стальном чане) добавляют щелочь в количестве $\sim 5\%$ NaOH или 10% Na_2CO_3, считая на сухое вещество, и прокаливание производят при 780—800° в течение 2,5—3,0 час. При этом необходимо иметь в виду, что гидрат окиси хрома, полученный восстановлением хромпика мелассой, содержит в адсорбированном состоянии значительное количество щелочи, в связи с чем добавление ее перед прокаливанием не требуется.

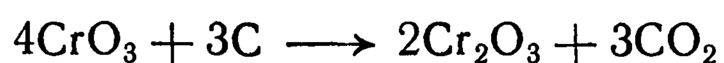
Для получения пигмента с синеватым оттенком в суспензию вместо щелочи добавляют 3% борной кислоты, обычно в смеси

с 0,2—0,5% NaOH, и прокаливание производят при 970—1000° в течение 2,5 час. Синеватый оттенок может быть усилен путем применения более темных сортов гидрата окиси хрома и удлинения времени прокаливания.

Выход окиси хрома колеблется в пределах 85—95% от расчетного. Хромат натрия, образующийся в количестве 5—12% при получении сортов с желтоватым оттенком, частично улавливается во время промывки пигмента на первом барабанном вакуум-фильтре.

Прокаливание соединений шестивалентного хрома

Восстановление хромового ангидрида. При получении окиси хрома этим методом куски плавленого хромового ангидрида дробят до величины грецкого ореха, обливают керосином, а затем небольшими порциями (1—2 *кг*) вносят лопатой в нагретый железный барабан, в котором происходит вспышка со взрывом, — моментальное восстановление хромового ангидрида до окиси хрома:



$$4CrO_3 + 3C \longrightarrow 2Cr_2O_3 + 3CO_2$$

Реакционная масса в отдельных местах разогревается до белого каления. Образовавшаяся окись хрома содержит до 1,5—2% водорастворимых солей (вследствие присутствия примесей в CrO_3), поэтому ее промывают водой.

Пигмент, приготовленный по описанному методу, обладает более блеклым цветом, чем полученный восстановлением хромпика.

Прокаливание смеси хромпика с восстановителями. В качестве восстановителей применяют серу (в количестве 15—20%), мягкий древесный уголь (30—35%) и хлористый аммоний (30—35%); наибольшее значение имеет сера.

Восстановление хромпика производится при высокой температуре, но без подвода тепла извне, так как достаточно поджечь смесь хромпика с серой, чтобы произошло сгорание всей массы с полным восстановлением хромпика и почти полным выгоранием серы; при этом, особенно при больших загрузках, развивается температура до 800—900°, что вполне достаточно для приобретения окисью хрома необходимых технических свойств.

Следует, однако, отметить, что применение такой окиси хрома в качестве пигмента нецелесообразно, так как ее цвет недостаточно ярок; кроме того, в ней остается некоторое количество свободной серы, что недопустимо, так как сера постепенно окисляется в серную кислоту. Ввиду этого массу после обжига подвергают дополнительному прокаливанию при 700—800°. Обычно перед прокаливанием ее отмывают от водорастворимых солей (K_2SO_4, K_2CO_3), так как они способствуют спеканию пигмента и его потемнению. Иногда прокаливают массу непосредственно после обжига; при

этом необходимо следить, чтобы температура прокаливания была не выше 700°.

Процесс изготовления окиси хрома состоит из следующих операций:

1) приготовление смеси хромпика с серой;
2) обжиг шихты и размол ее;
3) промывка полуфабриката, его фильтрация и сушка;
4) прокаливание окиси хрома;
5) промывка, фильтрация, сушка и размол пигмента.

Необходимость второй промывки вызывается тем, что окись хрома при высокой температуре частично окисляется в хромат.

Для изготовления шихты тонкокристаллический или тонкоразмолотый хромпик тщательно смешивают с серой в стальном цилиндрическом смесителе. При этом необходимо принимать меры против пыления, так как хромпиковая пыль оказывает вредное действие на носоглотку. При небольшом масштабе производства пыление шихты можно предупредить добавкой в смеситель в конце процесса 5—7% бензина. После добавки бензина шихту дополнительно перемешивают в течение непродолжительного времени, а затем выгружают. Обычно же смеситель герметизируют и соединяют непосредственно с камерой сжигания трубой, по которой производится транспортировка готовой шихты.

Обжиг шихты производится в специальных камерах, выложенных огнеупорным кирпичом, снабженных изолирующими дверцами и вытяжной трубой; размер камер и детали их устройства варьируются. Обычно шихту в количестве 2,0—2,5 *т* располагают в камере (2,8 × 4,2 × 2,1 *м*) определенным образом, поджигают с одного конца, тщательно закрывают дверцы и дают массе сгореть; при этом развивается температура 800—900°. Иногда шихту помещают в небольшие железные сосуды емкостью 50—100 *л*, которые располагают в камере.

Обычно к шихте добавляют небольшое количество природной смолы (~4% по отношению к хромпику) с целью получения после обжига хрупкого плава, который легко ломается, разбивается и промывается.

Полученный в результате обжига полуфабрикат содержит значительное количество сернокислых, небольшое количество хромовокислых солей калия или натрия, а также основные сернокислые соли хрома. Все эти примеси удаляют промывкой. Для этого полуфабрикат загружают в деревянные баки и промывают декантацией. Фильтрацию промытого осадка производят на фильтрпрессах, центрифугах или нутч-фильтрах. Влажность полученной пасты после удаления воды составляет 30—35%. Далее пасту выгружают и сушат. Сушку можно производить при любой температуре до 300°. Сухой продукт прокаливают 2—4 часа при 700—800° в ручной газовой печи в тонком слое (10—20 *см*), дополнительно промывают 1 раз, сушат и размалывают.

На рис. 161 показана технологическая схема получения окиси хрома.

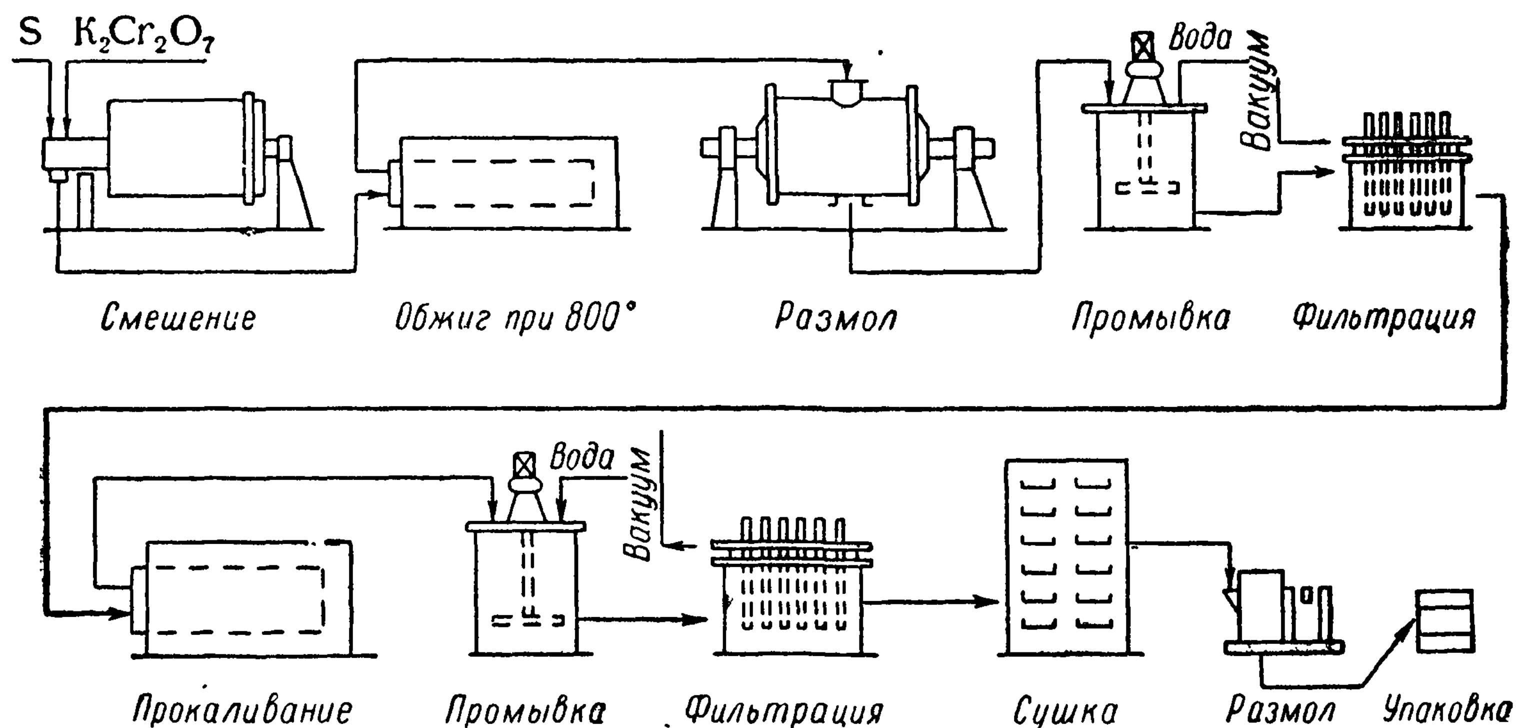


Рис. 161. Схема получения окиси хрома.

Окись хрома должна удовлетворять следующим техническим условиям:

	№ 1	№ 2
Содержание окиси хрома в %, не менее	98	97
Содержание водорастворимых солей в %, не более	0,15	0,20
Содержание влаги в %, не более	0,15	0,25
Реакция водной вытяжки	Нейтральная	
Цвет	По эталону	
Остаток на сите с 5400 *отв/см*^{2} в %, не более	0,5	0,5

Примечание. В настоящее время лимитируется остаток на сите с 16 000 *отв/см*^{2} не более 1%.

ИЗУМРУДНАЯ ЗЕЛЕНЬ

Изумрудная зелень была открыта в 50-х годах прошлого столетия и известна под названием *зелень Гинье.* Первоначальный метод ее изготовления сохранился без изменений до настоящего времени.

Состав, свойства и области применения

По химическому составу изумрудная зелень представляет собой гидрат окиси хрома $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, состоящий из частиц более крупных и уплотненных, чем частицы обычного гидрата. Соотношение между количествами Cr_2O_3 и H_2O в изумрудной зелени колеблется в пределах от 1 до 2 молей H_2O на 1 моль Cr_2O_3. Ее состав может быть приблизительно выражен формулой $2Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ или $Cr_2O_3 \cdot H_2O$. Бо́льшая часть воды в изумрудной зелени адсорбирована и может быть удалена без изменения цвета пигмента; небольшая часть воды (примерно $^1/_3$) связана более прочно — при ее удалении пигмент разрушается.

Кроме того, изумрудная зелень содержит в виде примесей некоторое количество борного ангидрида, а возможно и безводной окиси хрома. Содержание борного ангидрида в изумрудной зелени может быть значительным и доходит до 15—20%; в обычных сортах борный ангидрид содержится в количестве 4—9%, а в хороших сортах 1—2%.

Изумрудная зелень обладает очень красивым изумрудно-зеленым цветом. В отличие от окиси хрома, изумрудная зелень является аморфным, грубозернистым (величина частиц 1—10 μ), лессирующим пигментом [2]. Вследствие прозрачности она приобретает в масляных накрасках при нанесении тонким слоем на белый грунт (холст) красивый изумрудный цвет. В толстом слое цвет масляной накраски будет темно-зеленым.

Уд. вес изумрудной зелени составляет 3,32, маслоемкость 63—75, укрывистость 50 *г/м*^{2}, насыпной вес 800—850 *г/л*.

Изумрудная зелень отличается особой стойкостью к действию солнечного света, атмосферных влияний, агрессивных газов (SO_2, H_2S), а также химических реагентов: она не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах. Следовательно, по устойчивости она почти аналогична окиси хрома, но, в отличие от последней, термостойкость изумрудной зелени невелика: при нагревании она переходит в окись хрома. Следует, однако, отметить, что при температурах до 200° изумрудная зелень изменяется мало — она теряет бóльшую часть воды (очевидно, адсорбционной), но при стоянии на воздухе вновь ее поглощает.

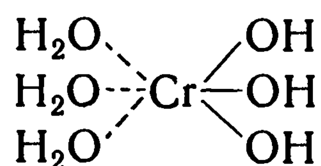
Грубая дисперсность пигмента создает затруднения при перетире и ограничивает его применение для производства акварельных красок.

Изумрудная зелень является одним из наиболее широко применяемых пигментов для производства масляных художественных красок. Благодаря яркости цвета и высокой устойчивости она весьма ценится при всех видах окрасочных работ: клеевых, масляных, известковых, фасадных. Поэтому разработка рациональных методов изготовления изумрудной зелени представляет большой интерес.

Химические основы процесса

При осаждении солей трехвалентного хрома аммиаком или едкими щелочами выпадает гидрат окиси хрома, слабоокрашенный в голубой или фиолетовый цвет и легко растворимый в кислотах и щелочах. Этот гидрат содержит, помимо связанной, значительное количество адсорбированной воды; при осаждении на холоду общее количество воды в гидрате соответствует 9 молям, а при кипячении 5—7 молям H_2O на 1 моль Cr_2O_3. В общем виде осажденный гидрат изображают формулой $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O \cdot nH_2O$.

Девятиводный гидрат можно представить в следующем виде:



Свойства, строение и цвет гидрата окиси хрома в значительной степени зависят от условий его осаждения и дальнейшей обработки, т. е. от исходной соли хрома, осадителя, скорости осаждения, температуры растворов и ряда других факторов. Например, при обработке соли хрома аммиаком цвет осадка будет светло-зеленым при быстром добавлении аммиака и темно-зеленым при постепенном его добавлении. Оба осадка различаются также по растворимости в азотной кислоте.

Осажденный гидрат окиси хрома обладает свойствами геля: поверхностной активностью и склонностью к старению, т. е. к переходу в менее поверхностно-активное и реакционноспособное состояние.

При мягких условиях старение гидрата окиси хрома протекает довольно медленно. Так, например, девятиводный гидрат $Cr_2O_3 \cdot 9H_2O$ почти не теряет воды при высушивании над $CaCl_2$ или длительной сушке током воздуха при комнатной температуре.

Наиболее сильное влияние на старение гидрата оказывает нагрев его под давлением, особенно в присутствии растворяющих агентов — кислот и щелочей. Так, например, в случае восстановления хромата натрия или калия мелассой при невысоких температуре и давлении ($t = 130—135°$, $p = 2{,}5$ *атм*) образуется гидрат окиси хрома с меньшим содержанием гидратной воды, а именно тригидрат $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ или продукт, близкий к нему по составу.

При сильном повышении температуры и давления происходит дальнейшее уменьшение содержания гидратной воды — до образования моногидрата $Cr_2O_3 \cdot H_2O$. Кроме того, при этом сильно увеличивается размер частиц гидрата и уменьшается его растворимость в кислотах. Так, Ипатьев с сотрудниками [3, 4] нагревали в автоклаве 2 н. раствор хромового ангидрида в среде водорода при температуре 350° и давлении 170 *атм*, причем получили моногидрат окиси хрома $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ в виде крупных хорошо оформленных частиц, четко видимых под микроскопом при небольшом увеличении. Кислая среда (0,1 н. раствор H_2SO_4) сильно способствует увеличению размера частиц. При нагревании в аналогичных условиях раствора азотнокислого хрома в присутствии свободной азотной кислоты эти исследователи получили моногидрат $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ в виде призматических частиц, нерастворимых в царской водке.

Гидрат окиси хрома, независимо от условий старения, остается веществом аморфным [5]. Так, например, в случае старения осажденного гидрата в течение 400 час. при 100° или в течение многих месяцев на холоду в щелочной среде на его рентгенограмме не обнаруживаются интерференционные линии. Даже одноводный гид-

рат окиси хрома, получаемый сжиганием бихромата аммония, является веществом аморфным, несмотря на высокую температуру, развивающуюся при сгорании.

Симон с сотрудниками [6] подвергали чистый гидрат окиси хрома нагреву в водной среде при температуре 400° и давлении 400 *атм*, причем получили гидрат состава $Cr_2O_3 \cdot 1{,}2H_2O$; этот гидрат при рентгеновском анализе дал лишь несколько слабых, размытых интерференционных линий.

Устойчивостью аморфного состояния гидрат окиси хрома резко отличается от гидратов окиси железа и алюминия, аморфная модификация которых легко переходит в кристаллическую при действии щелочи, нагревании и т. д. Помимо того, эти гидраты непосредственно образуют ряд кристаллических модификаций.

Гидрат окиси хрома очень прочно удерживает гидратную воду и выделяет ее только в случае длительного нагревания при высокой температуре. Этим он также отличается от гидратов окиси железа и алюминия.

На рис. 162 приведена кривая дегидратации моногидрата окиси хрома, полученного при высоких температуре и давлении ($t = 400°$, $p = 400$ *атм*). Как видно из рисунка, дегидратация с образованием окиси хрома происходит при 400°.

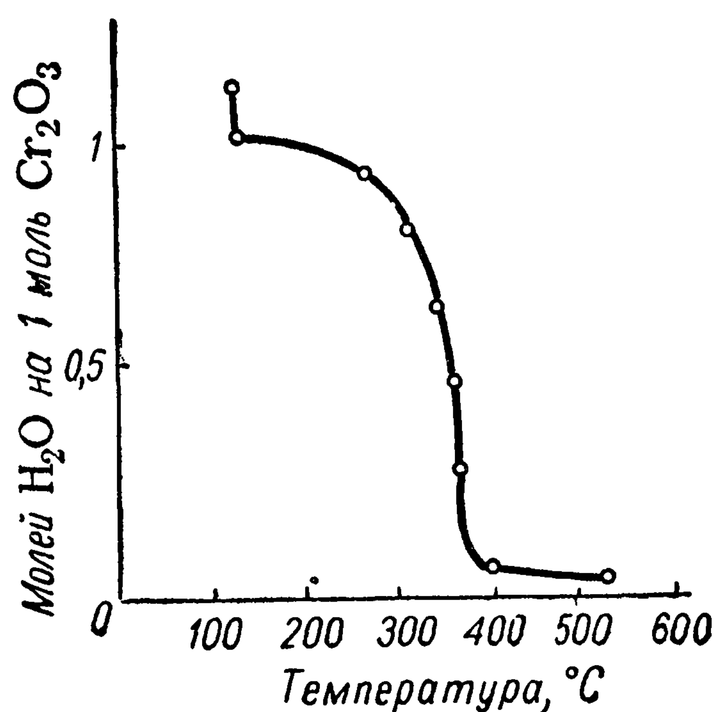


Рис. 162. Кривая дегидратации моногидрата окиси хрома при нагревании.

Причина различной окраски гидратов окиси хрома (зеленый, голубой, фиолетовый) до настоящего времени точно не установлена. Предположения о разных изомерных формах и кристаллических структурах различно окрашенных гидратов окиси хрома при исследовании рентгеновским анализом не подтвердились.

Некоторые исследователи приписывают сине-зеленому гидрату, полученному из фиолетового хлорида хрома $(Cr \cdot 6H_2O)Cl_3$, состав $[Cr(OH)_3] \cdot 3H_2O$, а более темному гидрату, полученному из зеленого хлорида, — состав $[Cr(OH)_3 \cdot H_2O] . 2H_2O$. Однако кривые дегидратации различных образцов гидрата окиси хрома совершенно идентичны и не указывают на какие-либо различия в их составе.

Все описанные выше гидраты окиси хрома окрашены в блеклые мало интенсивные тона. Однако гидрат окиси хрома может быть получен и в виде ярко окрашенного темно-зеленого осадка. *

* По мнению некоторых исследователей, усиление окраски гидрата окиси хрома достигается при осаждении солей хрома специфическими осадителями — углекислым или сернистым цинком, азотнокислым аммонием или металлическим цинком.

Изумрудная зелень является наиболее интенсивно и ярко окрашенным гидратом окиси хрома. Она отличается также высокой стабильностью, исключительной устойчивостью к действию кислот и щелочей и низким содержанием гидратной воды. Общее количество воды в изумрудной зелени составляет 1,5 моля H_2O на 1 моль Cr_2O_3; из них лишь 0,5—0,6 моля H_2O связаны прочно (стр. 538).

Высокие пигментные свойства изумрудной зелени обусловлены особым физическим состоянием — уплотнением крупных частиц. При сильном и продолжительном растирании изумрудная зелень приобретает серый оттенок и свойства осажденного гидрата окиси хрома [7].

Для практических целей изумрудную зелень получают из соединений шестивалентного хрома ($K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$) путем восстановления их растворов при высоких температуре и давлении или прокаливания в смеси с большим избытком борной кислоты.

Восстановление водных растворов хромпика производят с помощью органических веществ — окиси углерода, сахара, мелассы и некоторых других при температуре 350—360° и давлении 350 *атм*. При работе с окисью углерода имели место взрывы, в связи с чем большей частью применяют сахар или мелассу.

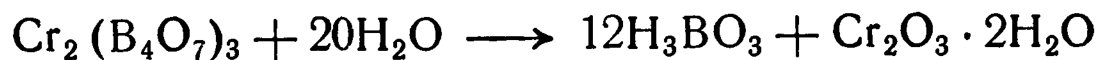
Наибольшее значение для получения изумрудной зелени имеет метод прокаливания смеси хромпика с борной кислотой в отношении 1 : 2,5 — 1 : 3,0 при 500—600° с последующей обработкой полученного плава горячей водой.

Химизм процесса образования изумрудной зелени еще недостаточно изучен. Обычно предполагают, что при сплавлении хромпика с борной кислотой происходит освобождение хромовой кислоты из хромпика, переход шестивалентного хрома в трехвалентный и взаимодействие его с борной кислотой, в результате чего образуется борнокислый хром по следующей суммарной реакции (примерной) [8]:



$$K_2Cr_2O_7 + 16H_3BO_3 \longrightarrow Cr_2(B_4O_7)_3 + K_2B_4O_7 + 24H_2O + 1{,}5O_2$$

При кипячении с водой борнокислый хром гидролизуется с образованием изумрудной зелени:

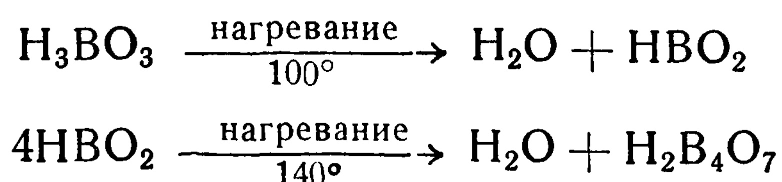


$$Cr_2(B_4O_7)_3 + 20H_2O \longrightarrow 12H_3BO_3 + Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$$

Однако такое объяснение процесса недостаточно обосновано, так как известно, что борнокислый хром в качестве самостоятельного соединения не существует и что окись хрома не растворяется в борном ангидриде. Наконец, непонятно, почему гидролиз борнокислого хрома приводит к образованию гидрата со столь специфическими свойствами.

Более правильным является предположение [9], что изумрудная зелень получается не при гидролизе борнокислого хрома, а в процессе прокаливания.

В процессе прокаливания борная кислота теряет значительную часть гидратной воды и переходит при 100° в метаборную кислоту, а при 140° — в пироборную кислоту:



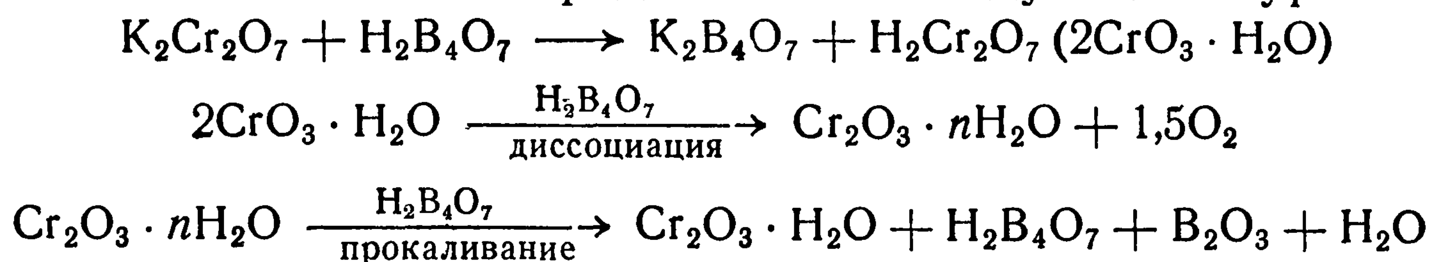
$$H_3BO_3 \xrightarrow[100^\circ]{\text{нагревание}} H_2O + HBO_2$$

$$4HBO_2 \xrightarrow[140^\circ]{\text{нагревание}} H_2O + H_2B_4O_7$$

Пироборная кислота устойчива к действию нагревания и обезвоживается только при очень высокой температуре. Вследствие этого при прокаливании смеси борной кислоты и хромпика реакция протекает между хромпиком и пироборной кислотой; последняя реагирует с щелочным металлом хромпика, хромовая кислота освобождается и при прокаливании разлагается с образованием гидрата окиси хрома, например $Cr_2O_3 \cdot H_2O$.

При дальнейшем нагревании частицы гидрата окиси хрома образуют более крупные конгломераты, уплотняются и переходят в состояние, характерное для изумрудной зелени. Присутствие большого избытка гидратированного соединения, которым является пироборная кислота $2B_2O_3 \cdot H_2O$, препятствует дегидратации гидрата окиси хрома при высокой температуре и, вероятно, способствует агломерации и укрупнению его частиц. Таким образом, весь процесс можно рассматривать как нагревание гидрата окиси хрома при высокой температуре в расплавленной борной кислоте, вернее в смеси расплавленной борной кислоты и буры.

Реакции, происходящие при образовании изумрудной зелени, могут быть схематически представлены следующими уравнениями:



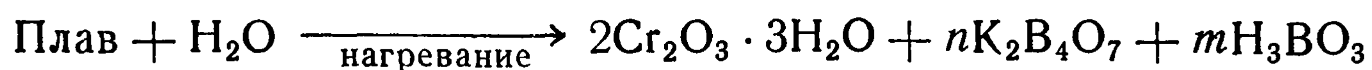
$$K_2Cr_2O_7 + H_2B_4O_7 \longrightarrow K_2B_4O_7 + H_2Cr_2O_7\ (2CrO_3 \cdot H_2O)$$

$$2CrO_3 \cdot H_2O \xrightarrow[\text{диссоциация}]{H_2B_4O_7} Cr_2O_3 \cdot nH_2O + 1{,}5O_2$$

$$Cr_2O_3 \cdot nH_2O \xrightarrow[\text{прокаливание}]{H_2B_4O_7} Cr_2O_3 \cdot H_2O + H_2B_4O_7 + B_2O_3 + H_2O$$

Образующаяся изумрудная зелень адсорбирует некоторое количество борного ангидрида.

Полученный плав следует обработать горячей водой для извлечения из него буры ($K_2B_4O_7$) и труднорастворимого борного ангидрида (B_2O_3), находящегося в плаве как в свободном, так и в адсорбированном состоянии. При этом, по-видимому, происходит также насыщение изумрудной зелени водой (адсорбционной):



$$\text{Плав} + H_2O \xrightarrow[\text{нагревание}]{} 2Cr_2O_3 \cdot 3H_2O + nK_2B_4O_7 + mH_3BO_3$$

Температура реакции образования изумрудной зелени находится в пределах 500—700°. При более низкой температуре реакция не происходит или протекает очень медленно, при более высокой температуре изумрудная зелень начинает разлагаться с образованием окиси хрома.

Количество борной кислоты, которое необходимо добавлять к хромпику для нормального течения реакции, находится в пределах

2—3-кратного веса хромпика. При меньшем количестве борной кислоты, например при отношении борная кислота : хромпик = 1 : 1, реакция протекает не до конца; в реакцию вступает примерно 35—45% хромпика, причем получается пигмент, содержащий значительное количество безводной окиси хрома. Увеличение количества борной кислоты не улучшает процесса и, следовательно, экономически нецелесообразно.

Температура процесса и количество борной кислоты оказывают большое влияние на состав получаемого пигмента: чем выше температура (в пределах 500—700°) и больше количество борной кислоты (в пределах 2—3-кратного от веса хромпика), тем меньше в пигменте содержится воды и больше борного ангидрида. Данные, подтверждающие эту зависимость, приведены в табл. 81.

ТАБЛИЦА 81

Весовое отношение борная кислота : хромпик	Температура прокаливания, °C	Длительность прокаливания	Состав пигмента, %			Использование хромпика, %
			Cr_2O_3	B_2O_3	H_2O	
Калиевый хромпик						
1 : 1	500	1 час	83,2	5,3	11,5	40
1 : 1	600	1 »	76,0	12,0	12,0	42
1 : 2	500	1 »	80,4	1,9	19,0	80
1 : 2	600	1 »	82,3	3,11	14,5	84
1 : 2	700	1 »	80,4	11,1	8,6	90
1 : 3	500	1 »	87,3	2,1	14,1	87
1 : 3	600	1 »	77,6	11,8	15,6	97
1 : 3	700	1 »	70,3	23,1	6,6	98
1 : 4	700	15 мин.	71,8	19,3	8,9	97
1 : 5	500	1 час	81,6	0,86	17,6	91,2
1 : 5	600	1 »	74,1	15,5	10,4	99
1 : 5	700	1 »	60,2	33,6	6,2	99
Натриевый хромпик						
1 : 2	600	1 »	70,0	22,8	7,0	67
1 : 3	600	1 »	77,6	13,6	8,9	67
1 : 3	600	15 мин.	78,2	8,3	13,5	61

Для получения изумрудной зелени необходимы следующие оптимальные условия: 2—3-кратное от веса хромпика количество борной кислоты, температура прокаливания 600°, продолжительность прокаливания ~1 час. Температура прокаливания может изменяться в пределах 500—650° за счет изменения продолжительности прокаливания.

Изумрудную зелень можно приготовить не только из калиевого, но и из натриевого хромпика. На практике предпочитают, однако, применять калиевый хромпик, так как при этом образуется пигмент более чистого и яркого цвета с меньшим содержанием борного ангидрида. В табл. 81 приведен для сравнения состав некоторых

образцов изумрудной зелени из натриевого хромпика. Из таблицы видно, что эти образцы отличаются не только повышенным содержанием борного ангидрида, но и пониженным содержанием воды. Цвет таких пигментов недостаточно яркий.

Гусев [10] установил возможность получения из натриевого хромпика пигмента яркого цвета путем введения в состав шихты алюмо-калиевых квасцов (1 вес. ч. на 1 вес. ч. хромпика). Примерный состав этого пигмента $Cr_2O_3 \cdot nH_2O \cdot 0{,}3Al_2O_3$; оттенок его несколько более темный, чем у пигмента, полученного из калиевого хромпика.

Уплотнение частиц гидрата окиси хрома и образование изумрудной зелени может происходить не только в результате прокаливания гидрата в расплавленной борной кислоте. Так, например, некоторым исследователям удавалось получать изумрудную зелень нагреванием осажденного гидрата окиси хрома в присутствии небольшого количества борной или кремневой кислоты в автоклаве при температуре 260—280° и давлении 40 *атм* [11].

Для получения изумрудной зелени по этому методу в автоклав загружают водную суспензию гидрата окиси хрома и 60—100% борной кислоты или 50—60% геля кремневой кислоты (от веса гидрата окиси хрома). Эту смесь нагревают в течение 6—8 час. Приготовленная таким образом изумрудная зелень почти не отличается по цвету от пигмента, полученного прокаливанием смеси хромпика с борной кислотой.

Технологический процесс

Прокаливание смеси хромпика с борной кислотой

Процесс изготовления изумрудной зелени состоит из следующих операций:

1) приготовление шихты;
2) прокаливание шихты;
3) разложение плава и его промывка;
4) фильтрация, сушка, размол и сепарирование пигмента.

Для приготовления шихты смесь хромпика с борной кислотой (1 : 3 — 1 : 2,5) размалывают в шаровых мельницах или на бегунах до получения однородной тонкодисперсной массы (остаток на сите с 1200 *отв/см²* не более 2—3%). Аппаратура для размола должна быть герметизированной ввиду вредности хромпиковой пыли. При небольших масштабах производства и отсутствии специально приспособленной герметизированной аппаратуры можно применять следующий метод приготовления шихты. В замесочный аппарат любого типа загружают борную кислоту, приливают к ней горячий насыщенный раствор хромпика и размешивают смесь до получения однородной массы. Для растворения хромпика воды

следует брать 100—120% от его веса. При таком количестве воды влажность шихты колеблется в пределах 25—30% [12].

Для небольших производств этот способ приготовления шихты представляет большой интерес, так как его применение предупреждает распыление и обеспечивает хорошее и быстрое перемешивание хромпика с борной кислотой. При больших же масштабах производства следует применять сухое перемешивание компонентов, так как влага в шихте вызывает потерю некоторого количества борной кислоты с парами воды; кроме того, расходуется тепло на выпаривание влаги.

Прокаливание шихты производят в муфельных или ретортных печах при 550—650°. При нагревании шихта плавится (при 450°), образуя клейкий буро-коричневый плав, который сильно вспучивается. При дальнейшем нагревании плав затвердевает в однородную пористую массу зеленого цвета. В начале процесса происходит обильное выделение паров воды вследствие обезвоживания кислоты:



$$4H_3BO_3 \longrightarrow H_2B_4O_7 + 5H_2O$$

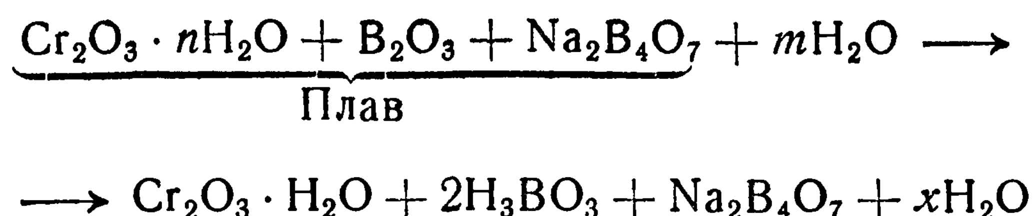
Пары воды уносят с собой часть борной кислоты: примерно 5—8% от количества, содержащегося в шихте.

В процессе прокаливания шихты необходимо точно соблюдать температурный режим, так как при повышении температуры до 750—800° на поверхности плава начинают появляться коричневые и даже черные «ржавые пятна». При дальнейшем повышении температуры эти пятна распространяются по всей поверхности, а затем и по всей массе плава. При недостатке в шихте борной кислоты или при плохом ее перемешивании с хромпиком на плаве также могут образоваться бурые участки, но они состоят из неразложившегося хромпика, хорошо растворимы в воде и не идентичны с «ржавыми пятнами», появляющимися в результате разложения плава. По окончании прокаливания плав выгружают из печи на железные противни, на которых он охлаждается. Шихту загружают в печь очень небольшими порциями ввиду сильного вспучивания ее во время прокаливания. Так, например, в электропечь с поверхностью пода 0,5 *м*^{2} удается загрузить только 10—15 *кг* шихты, из которой получается 1,5—2,5 *кг* готового пигмента. Прокаливание шихты продолжается 1,5—2 часа.

Изумрудная зелень темная производится точно таким же образом, за исключением состава шихты (1 вес. ч. натриевого хромпика, 2,3 вес. ч. борной кислоты, 1 вес. ч. алюмо-калиевых квасцов), несколько более высокой температуры и большей длительности прокаливания (3—4 часа при 640—680°).

Плав, полученный прокаливанием шихты, разлагают длительным кипячением с водой. При этом из плава переходят в раствор борная кислота и борнокислый калий и происходит присоединение воды к изумрудной зелени. Реакции, происходящие при обработке

плава водой, могут быть представлены схематическим уравнением:



$$\underbrace{Cr_2O_3 \cdot nH_2O + B_2O_3 + Na_2B_4O_7}_{\text{Плав}} + mH_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Cr_2O_3 \cdot H_2O + 2H_3BO_3 + Na_2B_4O_7 + xH_2O$$

Таким образом, при обработке плава водой вся борная кислота, введенная в шихту (за исключением небольших потерь), переходит в раствор.

Вследствие высокой стоимости борной кислоты ее необходимо регенерировать и возвращать в производство. Поэтому первую обработку (гидролиз) плава производят небольшим количеством воды с целью получения концентрированного раствора, удобного для регенерации.

Для разложения плава прокаленную шихту загружают в деревянный бак, заливают 3—4-кратным количеством воды, нагревают и кипятят в течение 1 часа. После непродолжительного отстаивания горячий раствор (80—90°) сливают через нутч-фильтр в деревянный бак-кристаллизатор. Верхнюю часть нутч-фильтра обогревают для поддержания температуры маточного раствора в пределах 80—90°. Часть пигмента, увлеченная раствором, остается на фильтровальной ткани, откуда ее возвращают в бак.

В кристаллизатор к маточному раствору добавляют при нагревании (80—90°) и перемешивании соляную кислоту. Под действием соляной кислоты борнокислый калий переходит в борную кислоту:



$$K_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \longrightarrow 2KCl + 4H_3BO_3$$

Необходимое количество соляной кислоты устанавливают предварительным титрованием пробы маточного раствора кислотой при индикаторе конго красном. После перевода бората калия в борную кислоту раствор охлаждают до 15—20° с пропусканием воды через свинцовый змеевик. При охлаждении основная масса борной кислоты выкристаллизовывается, а небольшое количество ее остается в растворе (1 *л* воды при 20° растворяет 50 *г* H_3BO_3). При большом масштабе производства изумрудной зелени этот раствор необходимо подвергнуть вакуум-выпарке, а затем вновь охладить до температуры кристаллизации борной кислоты. Кристаллы борной кислоты отделяют от воды фильтрованием на нутч-фильтре и подсушивают.

Осадок изумрудной зелени промывают несколько раз горячей водой до полного удаления из него борной кислоты и буры. После промывки осадок отделяют от воды на фильтрпрессе или нутч-фильтре. Влажность пасты составляет 35—40% для обычного и 50—55% для темного пигмента.

Пигмент сушат при температуре не выше 75—80°, так как при более высокой температуре наступает потемнение осадка

вследствие частичной дегидратации. После сушки пигмент размалывают и сепарируют.

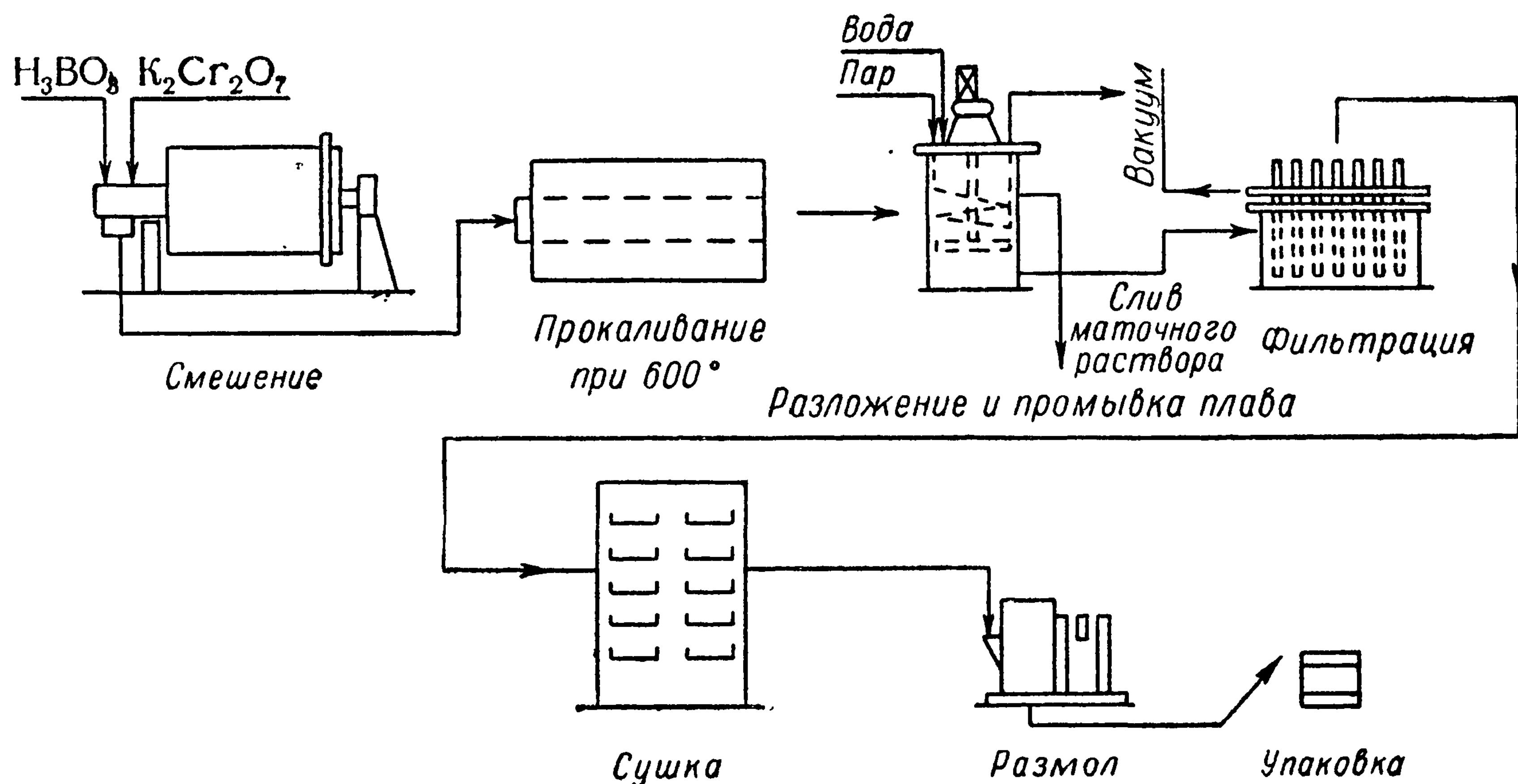


Рис. 163. Схема получения изумрудной зелени.

На рис. 163 приведена технологическая схема получения изумрудной зелени.

Восстановление раствора хромпика под давлением

Существует установка непрерывного действия для получения изумрудной зелени путем восстановления концентрированного раствора хромпика органическими веществами в автоклаве при высоких температуре и давлении.

В эту установку (рис. 164) входят следующие аппараты.

1. Бак *1* емкостью 12 *м*³ для смешения раствора хромпика с органическими веществами.

2. Автоклав *2* с камерой расширения *3*, стальной мешалкой *4* и входными трубами *5*. Длина автоклава 8 *м*, внутренний диаметр 78 *мм*, толщина стенок 20 *мм*. Длина камеры расширения 7,1 *м*, внутренний диаметр 60 *мм*, толщина стенок 20 *мм*. Диаметр мешалки 60 *мм*, длина 110 *мм*, число оборотов 265 в 1 мин.

3. Две реакционные трубки *6*: длина 6,5 *м*, внутренний диаметр 120 *мм*, толщина стенок 25 *мм*.

4. Четыре теплообменника *7* с внутренними и наружными трубками длиной 5,2 *м*. Внутренний диаметр первых трубок 10 *мм*, толщина стенок 5 *мм*; внутренний диаметр наружных трубок 30 *мм*, толщина стенок 9 *мм*.

5. Два водяных холодильника *8*.

6. Вспомогательное оборудование к системе высокого давления: насосы *9* и *10* на давление 350 *атм*; буферные камеры *11* емкостью 5 *л*; взрывной игольчатый клапан *12*; газовые нагреватели *13*,

7. Оборудование для обработки пигмента: разгрузочный бак *14* емкостью 1 *м*³; листовой фильтр *15*; сушилка *16*; дезинтегратор *17*; упаковочная машина *18*.

Восстановление хромпика происходит при температуре 350—360° и давлении 350 *атм*.

Нагрев системы высокого давления и поддержание в ней необходимой температуры производятся перегретой водой, которая прокачивается через систему в течение всего процесса. С помощью насоса *10* вода подается в последний (четвертый) теплообменник,

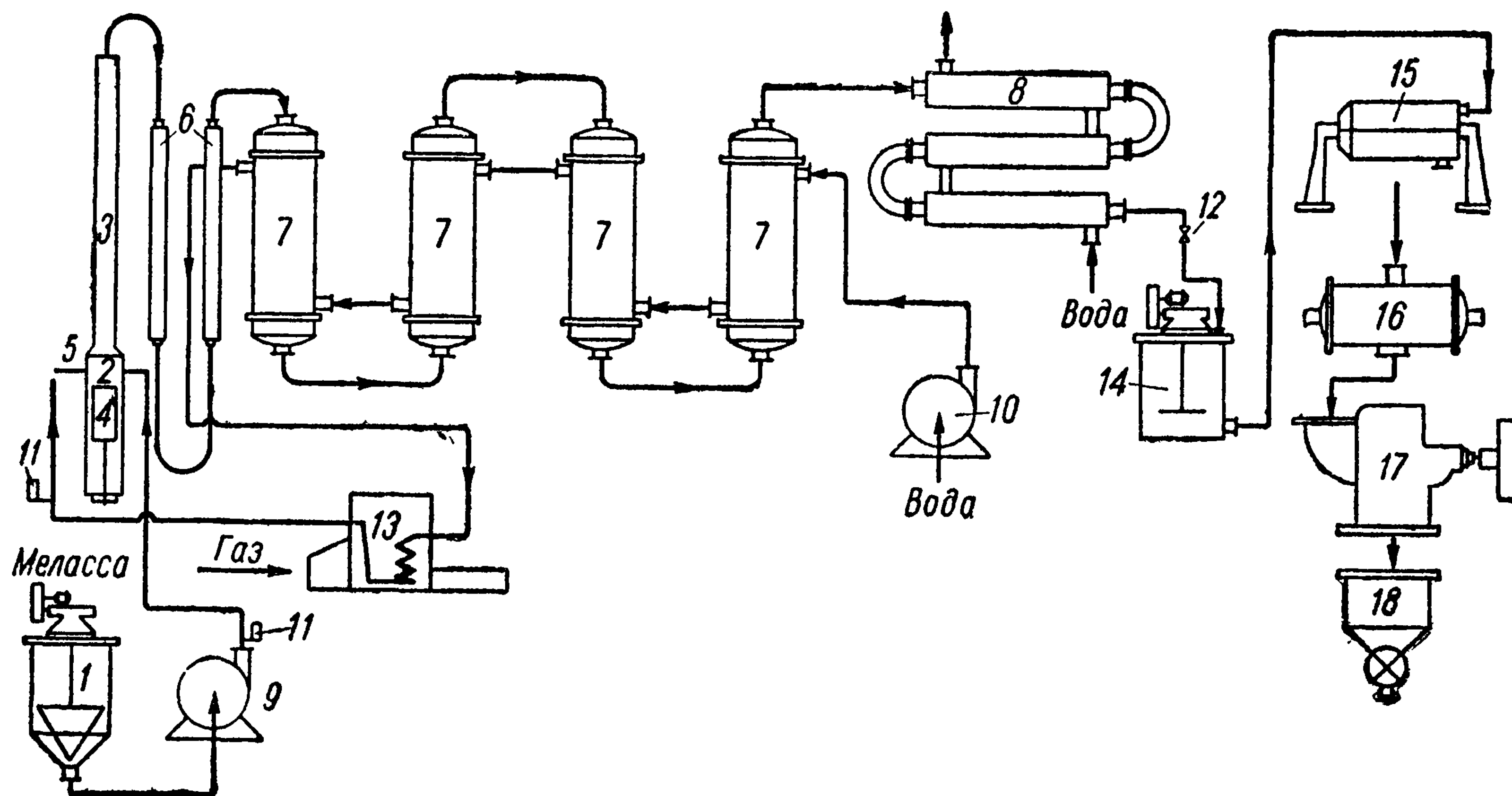


Рис. 164. Схема установки для получения изумрудной зелени под давлением:

1 — бак для смешения раствора хромпика с восстановителем; *2* — автоклав; *3* — камера расширения; *4* — цилиндрическая мешалка; *5* — входные трубы; *6* — реакционные трубки; *7* — теплообменники; *8* — водяные холодильники; *9*, *10* — насосы высокого давления; *11* — буферные камеры; *12* — игольчатый клапан; *13* — газовые нагреватели; *14* — бак для разгрузки пигмента; *15* — листовой фильтр; *16* — вакуумная сушилка; *17* — дезинтегратор; *18* — упаковочная машина.

проходит остальные три теплообменника и нагревается до 270°. Затем с помощью трех газовых нагревателей *13* вода подогревается до 300° и поступает в автоклав через входную трубу *5*.

Для восстановления применяется раствор натриевого хромпика концентрацией 700—800 *г/л* $Na_2Cr_2O_7$ в смеси с мелассой (1 вес. ч. мелассы уд. веса 1,39 на 4 вес. ч. раствора хромпика); эта смесь изготовляется в баке *1*.

Процесс получения пигмента заключается в следующем. Система высокого давления нагревается до 300° путем прокачивания при 350 *атм* воды, подогреваемой тремя газовыми нагревателями. После этого в автоклав (при постоянно работающей мешалке) с помощью насоса *9* при давлении 350 *атм* непрерывно подается из бака смешанный раствор натриевого хромпика и мелассы. Попадая в автоклав, эта смесь мгновенно реагирует, выделяя значительное количество тепла (реакция восстановления хромпика —

экзотермическая), вследствие чего температура в автоклаве повышается до 350—360°. Смесь подается со скоростью 200 *л/час,* что обеспечивает постоянную температуру процесса 350—360°.

В результате реакции образуется изумрудная зелень, которая вместе с водой, нагретой до высокой температуры, проходит через теплообменники, нагревая при этом воду, поступающую для охлаждения, до 270° (по принципу противотока).

Суспензия пигмента, проходя теплообменники, несколько охлаждается, после чего поступает в водяные холодильники, где происходит окончательное ее охлаждение до 60—70°. Затем суспензия попадает через взрывной игольчатый клапан *12* в бак *14*, откуда направляется на промывку и фильтрацию.

Полученная паста сушится, предпочтительно в вакуум-сушилке, при 90—95° и размалывается на дезинтеграторе.

Установка нуждается в ежедневной очистке от осевшего пигмента. Ее часовая производительность составляет примерно 80—100 *кг* пигмента.

Примерный состав пигмента: 80% Cr_2O_3 и 20% H_2O, что отвечает формуле $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$.

Изумрудная зелень должна удовлетворять следующим техническим условиям:

Содержание водорастворимых солей (в пересчете на H_3BO_3) в %, не более	0,5
Потери при прокаливании в %	13—18
Содержание влаги в %, не более	6
Остаток на сите с 10 000 *отв/см²* в %, не более	0,5
Цвет	По эталону

Глава XXI

КОБАЛЬТОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Все известные соединения кобальта окрашены в различные цвета: простые соединения — в зеленый, синий, фиолетовый или красно-фиолетовый, комплексные соединения — в желтый, оранжевый или красный. Некоторые из простых соединений двухвалентного кобальта находят применение в качестве пигментов. Из комплексных соединений трехвалентного кобальта только одно используется в очень ограниченном количестве в качестве желтого пигмента (ауреолин).

Соединения двухвалентного кобальта, применяемые как пигменты, могут быть разбиты по своему составу на три группы:

1) шпинели;
2) смешанные кристаллы или твердые растворы;
3) простые соли: фосфаты, арсенаты и силикаты.

Шпинели. Шпинелями называют химические соединения, получаемые при взаимодействии окислов двухвалентных металлов с амфотерными окислами трех- и четырехвалентных металлов. Название это происходит от минерала шпинель, представляющего собой алюминат магния состава $MgO \cdot Al_2O_3$ или $MgAl_2O_4$.

К группе шпинелей относятся соединения, содержащие 1 моль окиси двухвалентного металла на 1 моль окиси трехвалентного металла или 2 моля окиси двухвалентного металла на 1 моль окиси четырехвалентного металла, т. е. соединения состава $\overset{II}{M}O \cdot \overset{III}{M}_2O_3$ и $2\overset{II}{M}O \cdot \overset{IV}{M}O_2$ или $\overset{II}{M}\overset{III}{M}_2O_4$ и $\overset{II}{M}_2\overset{IV}{M}O_4$.

В качестве окислов двухвалентного металла в состав шпинелей входят MgO, FeO, ZnO, CoO, NiO и др., в качестве амфотерных окислов трех- и четырехвалентных металлов — Al_2O_3, Fe_2O_3, SnO_2, TiO_2 и др.

Шпинели распространены в природе; они могут быть также получены искусственным способом в результате нагревания смеси соответствующих окислов при высокой температуре. Все шпинели кристаллизуются в кубической системе.

К кобальтовым шпинелям, применяемым в качестве пигментов, относятся следующие.

Алюминат кобальта состава $CoO \cdot Al_2O_3$ или $CoAl_2O_4$, окрашенный в синий цвет. В качестве пигмента известен под названием *синий кобальт*.

Ортостаннат кобальта состава $2CoO \cdot SnO_2$ или Co_2SnO_4, окрашенный в голубой цвет с синеватым оттенком. В качестве пигмента известен под названием *церулеум* или *небесно-голубой*.

Ортотитанат кобальта состава $2CoO \cdot TiO_2$ или Co_2TiO_4, окрашенный в зеленый цвет.

Хромит кобальта состава $CoO \cdot Cr_2O_3$ или $CoCr_2O_4$, окрашенный в зеленый цвет.

Твердые растворы. Закись кобальта CoO образует непрерывный ряд смешанных кристаллов с MgO, MnO и NiO, так как эти окислы кристаллизуются в кубической системе, в которой кристаллизуется и закись кобальта, и размеры элементарных ячеек этих окислов весьма близки к размерам элементарных ячеек закиси кобальта.

Цвет смешанных кристаллов зависит от содержания в них закиси кобальта. Так, для CoO с MgO он колеблется от светло-розового до темного красно-фиолетового и принимает очень темный, почти черный оттенок при соотношении MgO : CoO = 1 : 5—7. Цвета смешанных кристаллов CoO с MnO и NiO образуют ряд от светло-зеленого через буровато-зеленый и желтовато-коричневый до красного.

С окисью цинка, кристаллизующейся в гексагональной системе, закись кобальта образует смешанные кристаллы двух типов (стр. 560). Соединение ярко-зеленого цвета, состоящее из смешанных кристаллов гексагональной системы, известно в качестве пигмента под названием *зеленый кобальт*.

Простые соли. Фосфаты и арсенаты кобальта окрашены в красновато-фиолетовый цвет; в качестве пигментов они известны под названиями *кобальт фиолетовый темный* $Co_3(PO_4)_2$ или $Co_3(AsO_4)_2$ и *кобальт фиолетовый светлый* $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

Силикаты кобальта состава $CoO \cdot xSiO_2$ или $CoSiO_3(x—1)SiO_2$ темно-синего цвета известны в качестве пигментов под названием *шмальта* или *кобальтовое стекло*.

Из перечисленных пигментов наибольшее значение имеют:

1) синий кобальт $CoO \cdot Al_2O_3$ — алюминат кобальта;
2) зеленый кобальт $CoO \cdot xZnO$ — смешанные кристаллы;
3) церулеум $2CoO \cdot SnO_2$ — станнат кобальта;
4) фиолетовый кобальт $Co_3(PO_4)_2$ и $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ — фосфаты кобальта;
5) шмальта $CoO \cdot xSiO_2$ — силикат кобальта.

Шмальту и смешанные кристаллы состава $CoO \cdot MgO$ применяют преимущественно для окраски фарфоровых изделий.

Кобальтовые пигменты обладают низкой укрывистостью и интенсивностью. Их изготовляют из дорогих и дефицитных солей ко-

бальта, вследствие чего употребляют в ограниченном количестве только для производства художественных красок и для росписи фарфора; в этом случае особенно ценится значительная устойчивость кобальтовых пигментов по отношению к высокой температуре, солнечному свету и атмосферным воздействиям.

СИНИЙ КОБАЛЬТ

Синий кобальт был открыт в конце XVIII в. Способ его получения был описан Тенаром; поэтому иногда этот пигмент называют *синью Тенара.*

Состав, свойства и области применения

По химическому составу синий кобальт представляет собой алюминат кобальта $CoO \cdot Al_2O_3$ или $CoAl_2O_4$. Обычно, помимо алюмината, синий кобальт содержит небольшие количества свободной окиси алюминия, а также зеленого кобальта $CoO \cdot xZnO$ и фиолетового кобальта $Co_3(PO_4)_2$.

Добавки зеленого и фиолетового кобальта улучшают цвет синего кобальта, а добавка свободной окиси алюминия делает его более светлым. В продажу обычно поступает ограниченное число сортов синего кобальта — от голубого до светло-синего цвета.

Примерный состав синего кобальта светлого оттенка: 34% CoO, 62% Al_2O_3, 2% ZnO и 2% P_2O_5. Состав этот может быть выражен формулой $CoAl_2O_4 + 0{,}25Al_2O_3$. Иногда выпускаются сорта с бо́льшим содержанием Al_2O_3.

Цветовые характеристики синего кобальта: $\lambda = 480—481$; $p = 28—30$; $r = 7{,}3—8{,}3$.

Алюминат кобальта является кристаллическим веществом, которое кристаллизуется в кубической системе с решеткой шпинели. Длина ребер элементарного куба составляет 8,06Å. В воде, кислотах (за исключением горячей соляной) и щелочах алюминат кобальта не растворяется. При сплавлении с персульфатом калия или нагревании в крепкой серной кислоте (около 70%) разлагается при 210°. Стоек к действию высоких температур, солнечного света, атмосферных влияний и агрессивных газов.

Синий кобальт является лессирующим пигментом — его укрывистость составляет 75—80 *г/м²*, уд. вес. 4,2—4,4, маслоемкость 31—37, насыпной вес 630—740 *г/л*.

Синий кобальт применяют почти исключительно для производства художественных красок.

Химические основы процесса

Чистый алюминат кобальта получают совместным прокаливанием эквимолекулярных количеств солей кобальта и алюминия. Для этого применяют углекислые, сернокислые, азотнокислые соли или соли других летучих кислот упомянутых металлов. Так, при

прокаливании сернокислых солей алюминия и кобальта образуется алюминат и выделяется SO_3:



$$CoSO_4 + Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow CoAl_2O_4 + 4SO_3$$

При увеличении количества алюминиевой соли сверх эквимолекулярного получается смесь алюмината кобальта с окисью алюминия, т. е. избыток алюминия в реакцию не вступает [13, 14].

При увеличении количества кобальтовой соли сверх эквимолекулярного образуются различные продукты в зависимости от температуры прокаливания. По данным Гедваля, при температуре не выше 1100° получается смесь синего алюмината $CoAl_2O_4$ со свободной закисью кобальта CoO, при 1300—1400° — алюминат состава $4CoO \cdot 3Al_2O_3$ зеленого цвета; избыток кобальта остается в виде закиси CoO [15]. В действительности даже при избытке кобальта получается лишь обычный алюминат $CoAl_2O_4$, избыток же кобальта окисляется в закись-окись Co_3O_4, которая с алюминатом кобальта дает твердый раствор. Возможность образования твердого раствора объясняется изоморфностью закись-окиси кобальта Co_3O_4 или $CoCo_2O_4$ с его алюминатом $CoAl_2O_4$.

Температура получения алюмината кобальта колеблется в пределах 925—1100° и может быть снижена добавкой флюса. Так, например, при прокаливании смеси кобальтовых и алюминиевых солей в присутствии хлористого калия пигмент образуется уже при 780°, т. е. при температуре плавления KCl.

Присутствие избыточного количества окиси алюминия также способствует понижению температуры реакции: эквимолекулярная смесь солей кобальта и алюминия реагирует при 1100°, а смесь с удвоенным содержанием окиси алюминия (т. е. смесь солей, в которой отношение $CoO : Al_2O_3 = 0{,}5 : 1$) — при 900° [16].

Из кобальтовых соединений для приготсвления алюмината кобальта пригодны все соли летучих кислот, так как такие соли диссоциируют при температурах ниже температуры образования алюмината, т. е. ниже 925°. Из алюминиевых солей по тем же причинам пригодны сернокислые и азотнокислые соли, а также алюмоаммонийные квасцы. Алюмо-калиевые квасцы для производства синего кобальта менее пригодны, так как они полностью разлагаются лишь при более высокой температуре.

В качестве пигментов применяют алюминаты кобальта, в которых содержание кобальта не больше эквимолекулярного по отношению к Al_2O_3. Чистый алюминат $CoAl_2O_4$ используют в качестве пигмента темно-синего цвета, а алюминаты, содержащие избыток Al_2O_3, — в качестве синих пигментов светлых тонов.

Алюминат кобальта как чистый, так и в смеси с окисью алюминия обладает недостаточно ярким цветом. Это было известно еще в 1802 г., ввиду чего для получения синего кобальта углекислый или сернокислый кобальт заменяли фосфорнокислым $Co_3(PO_4)_2$ или мышьяковокислым $Co_3(AsO_4)_2$; только таким образом удава-

лось получать пигмент хорошего цвета. Наилучшие результаты при получении синего кобальта по этому способу достигаются при следующих соотношениях реагентов: 8 ч. $Al(OH)_3$, 12 ч. $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и 2 ч. Na_2HPO_4 или 1 ч. $Al(OH)_3$, 1 ч. NH_4MgPO_4 и 1,5 ч. CoO [17].

Позже было установлено, что можно значительно улучшить цвет синего кобальта введением в смесь кобальтовых и алюминиевых солей небольших количеств некоторых добавок. Такими добавками служат соли цинка, магния, а также борной и фосфорной кислот. Количество добавок $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ может колебаться в пределах 6—12% от веса $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Наилучшие результаты получаются при совместном добавлении солей цинка и фосфорной кислоты. Улучшение цвета в результате таких добавок можно объяснить, по-видимому, образованием зеленого и фиолетового кобальта, получающихся при взаимодействии солей цинка и фосфорной кислоты с кобальтом. Как было указано выше, синий кобальт светлый содержит 2% ZnO и 2% P_2O_5.

Технологический процесс

Синий кобальт получают путем прокаливания солей кобальта и алюминия, диссоциирующих при высокой температуре: сернокислого, углекислого и азотнокислого кобальта, а также окисьзакиси кобальта и сернокислого алюминия, алюмо-аммонийных квасцов и гидрата окиси алюминия. Эти соединения совместно с ингредиентами, необходимыми для улучшения цвета пигмента, тесно смешиваются и прокаливаются при 1200—1300°.

Рецептуру синего кобальта устанавливают на основании опытных данных. В качестве примера приводим несколько рецептов для получения синего кобальта (в вес. ч.):

№ 1		№ 2		№ 3	
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ...	100	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ...	67	$Al(OH)_3$ ...	15,7
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ...	18,6	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ...	18,6	Co_3O_4 ...	4,8
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ...	1,2	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ...	1,2	ZnO ...	1,3
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ...	4,2	H_3PO_4 (100%) ...	1,0		
Na_2CO_3 ...	85				

При работе по первой рецептуре сернокислый кобальт и алюмокалиевые квасцы, вместе с небольшими количествами сернокислого цинка и фосфорнокислого натрия, растворяют в воде и обрабатывают содой; выпавший осадок промывают, сушат и прокаливают.

При работе по второй рецептуре все ингредиенты смешивают, обезвоживают при 300—350°, а затем прокаливают.

При работе по третьей рецептуре производят размол и тесное смешивание ингредиентов (рекомендуется мокрый размол), после чего полученную пасту высушивают и прокаливают.

Получение синего кобальта из углекислых солей

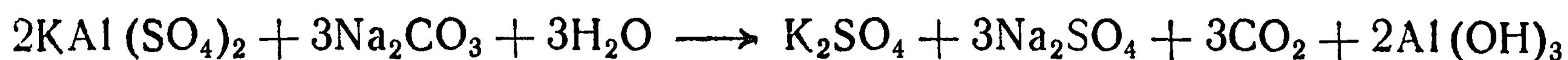
Процесс изготовления синего кобальта по этому способу состоит из следующих операций:

1) растворение сырья;
2) обработка раствора содой;
3) промывка осадка, его фильтрация и сушка;
4) прокаливание шихты.

Осаждение производят в обычной аппаратуре для получения осажденных пигментов. Для приготовления шихты в реактор, заполненный примерно наполовину горячей водой (80—90°), загружают кристаллические сернокислый кобальт, алюмо-калиевые квасцы, сернокислый цинк и фосфорно-натриевую соль. Раствор нагревают и размешивают до полного растворения солей, а затем медленно, во избежание вспенивания, добавляют соду в виде 20—25% раствора, нагретого до 70—80°. При этом выпадает светло-розовый объемистый осадок углекислых солей и гидратов кобальта, алюминия и цинка. После добавки соды массу разбавляют водой и кипятят, в результате чего осадок свертывается и быстро осаждается. Общее количество воды должно быть примерно 5-кратным по отношению к весу всех загруженных солей, включая соду.

Рецептура, по которой производят осаждение, приведена выше (стр. 555). Соду следует брать из расчета полного осаждения всех солей: на 100 вес. ч. квасцов, 18,6 вес. ч. сернокислого кобальта и 1,2 вес. ч. сернокислого цинка расходуются 85 вес. ч. соды. Маточный раствор после осаждения имеет слабощелочную реакцию. Избытка соды следует избегать, так как при этом получаются трудно осаждающиеся осадки. При действии соды происходят следующие реакции:


$$CoSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + CoCO_3 \text{ (основная соль)}$$

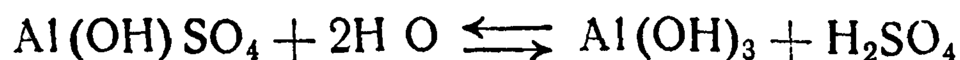

$$2KAl(SO_4)_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2 + 2Al(OH)_3$$


$$ZnSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + ZnCO_3 \text{ (основная соль)}$$


$$3CoSO_4 + 4Na_2HPO_4 + 8H_2O \longrightarrow 3Na_2SO_4 + 2NaH_2PO_4 + Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$$

В результате этих реакций наряду с углекислыми солями и гидратами образуется значительное количество основных сернокислых солей типа $Al(OH)SO_4$, $Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$ и др. Таким образом, осадок, полученный после осаждения, содержит значительное количество водорастворимых и основных сернокислых солей.

Для удаления этих солей (особенно водорастворимых) осадок необходимо промыть горячей водой. При этом водорастворимые соли переходят в раствор, а основные соли частично гидролизуются. Например:


$$Al(OH)SO_4 + 2H\ O \rightleftarrows Al(OH)_3 + H_2SO_4$$

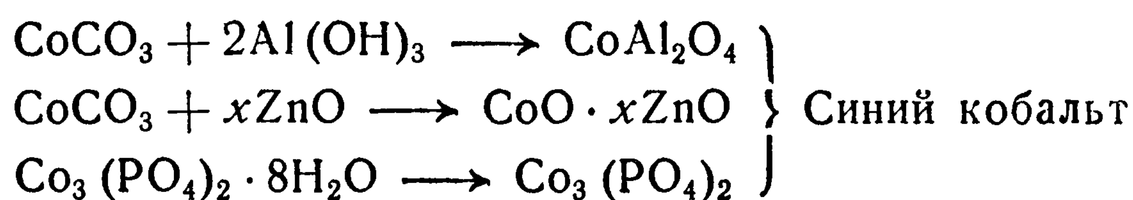
Осадок, полученный в реакторе, занимает большой объем и плохо фильтруется, поэтому промывка его затруднена; обычно ее производят на центрифуге. После промывки осадок фильтруют и отжимают до содержания в нем влаги 65—70%, после чего сушат. Сушку производят при температуре не выше 300°. Высушенный осадок имеет вид кусков, которые без размола загружают в муфельную печь для прокаливания при 1200—1300°.

Прокаливание шихты производится в муфельной ретортной или щелевой туннельной печи. При прокаливании в туннельной печи пигмент помещается в шамотные или кварцевые кюветы, устанавливаемые на карборундовые плиты, которые с помощью механического толкателя продвигаются в печи. Обогрев печи осуществляется селитовыми стержнями, расположенными в зоне подогрева и обжига; температура в зоне подогрева поддерживается до 900°, в зоне обжига — до 1250°.

Основные размеры печи: длина 7000 *мм*, ширина 920 *мм*, высота 1900 *мм*, высота рабочей щели 95 *мм*, ширина канала 380 *мм*.

Для этих же целей могут применяться печи с шагающим подом. В этих печах прокаливание также производится в кюветах, а движение их осуществляется через определенные промежутки времени с помощью специального механизма, который совершает возвратно-поступательные движения.

При прокаливании происходит разложение углекислого кобальта и гидрата окиси алюминия и образование синего кобальта по следующей схеме:



$$\left.\begin{array}{l} CoCO_3 + 2Al(OH)_3 \longrightarrow CoAl_2O_4 \\ CoCO_3 + xZnO \longrightarrow CoO \cdot xZnO \\ Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O \longrightarrow Co_3(PO_4)_2 \end{array}\right\} \text{Синий кобальт}$$

Кроме того, при прокаливании разрушаются основные сернокислые соли, частично оставшиеся в шихте после ее промывки. Разложение основных солей происходит по схеме:



$$2Al(OH)SO_4 \longrightarrow Al_2O_3 + H_2O + 2SO_3$$

Потери при прокаливании составляют $\sim 35\%$ от веса загруженной шихты.

При температурах порядка 950—1000° реакция образования синего кобальта протекает очень медленно и получаются продукты неудовлетворительного цвета. При повышении температуры до 1300° получается пигмент блеклого цвета.

Длительность прокаливания зависит от температуры. Так, при 1200° достаточно 2 час., а при 1000—1050° для такого же количества шихты необходимо 5—6 час.

По окончании прокаливания пигмент размалывают в шаровых мельницах или мельницах ударного действия типа микроатомайзер.

В полученном пигменте не должно быть сернокислых солей.

Получение синего кобальта из сернокислых солей

Технологический процесс при работе по этому методу также заключается в приготовлении шихты и ее прокаливании.

Шихту приготовляют смешением сернокислых солей алюминия, кобальта и цинка с фосфорной кислотой с последующим обезвоживанием смеси при 300—350°. Вместо сернокислого алюминия можно применять азотнокислый алюминий или алюмо-аммонийные квасцы (рецепт № 2).

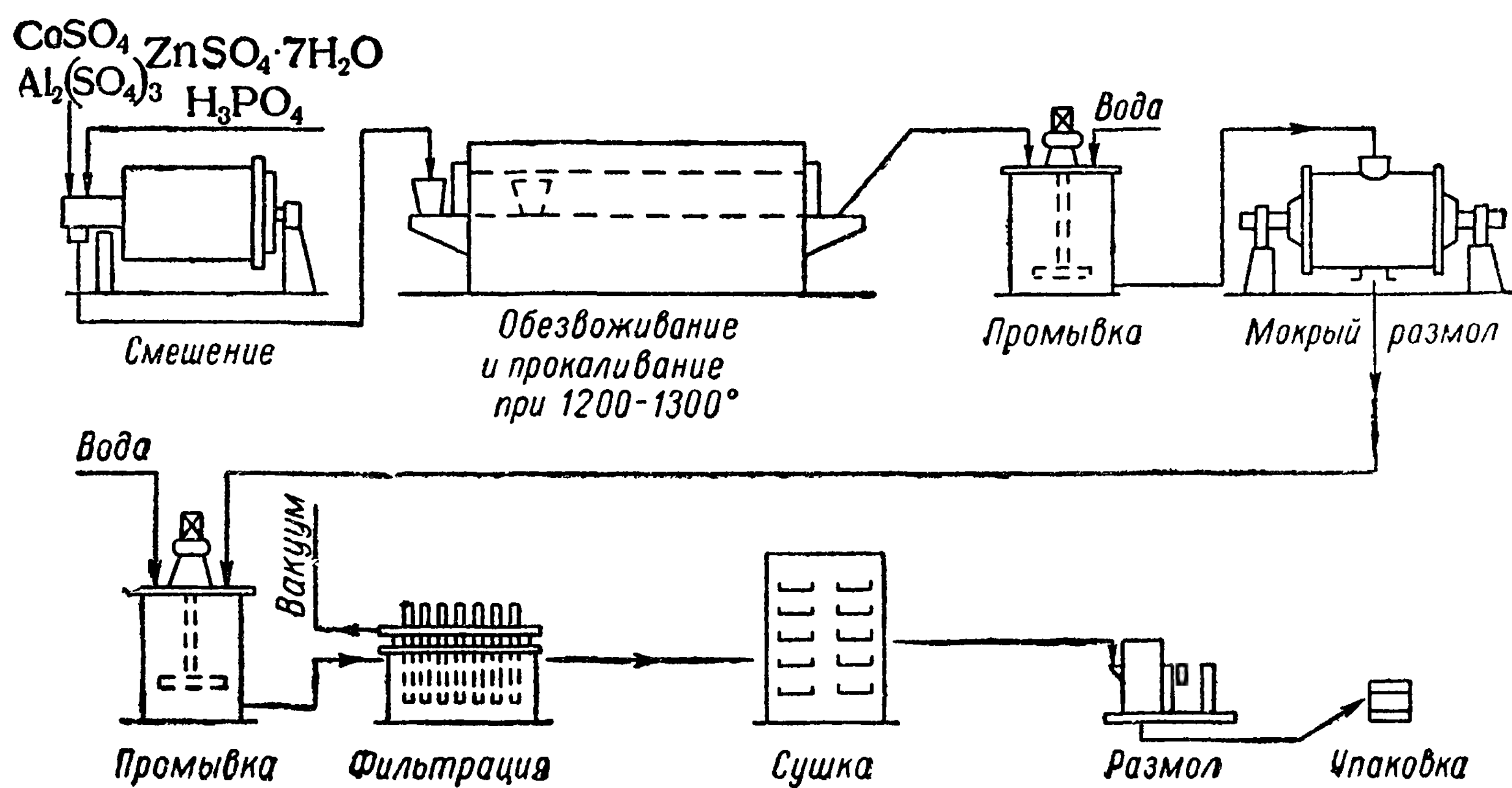


Рис. 165. Схема получения синего кобальта.

Для получения синего кобальта отвешенные количества реагентов загружают в небольшой алюминиевый котел с электрообогревом, размешивают и нагревают до тех пор, пока не прекратится выделение паров воды. Обезвоженную шихту несколько охлаждают, затем выгружают и измельчают на дробилке или рифленых вальцах.

Обезвоживание может также производиться в кипящем слое на установке, подробно описанной выше (стр. 449).

Измельченную шихту помещают в муфельную печь и прокаливают при 1200—1300°. Длительность прокаливания при работе на сернокислых солях несколько больше, чем при работе на углекислых (примерно на 30—40%).

Конец прокаливания определяют по окраске массы. При правильном прокаливании полученный пигмент совершенно не содержит сернокислых солей. Если же небольшое количество этих солей и остается в пигменте, то их можно легко удалить 2—3-кратной промывкой.

На рис. 165 показана схема получения синего кобальта. Расход материалов на 1 *кг* пигмента (в *кг*):

Сернокислый кобальт	1,22
Квасцы алюмо-калиевые	6,43
Фосфорная кислота	0,03
Сернокислый цинк	0,07
Сода кальцинированная	3,51

Кроме того, на изготовление 1 *кг* синего кобальта расходуется: пара 0,06 *кг*, воды дистиллированной 0,5 *кг* и электроэнергии 1,63 *квт-ч*.

ЗЕЛЕНЫЙ КОБАЛЬТ

Состав, свойства и области применения

Химический состав зеленого кобальта, открытого в 1780 г. и представляющего собой твердый раствор закиси кобальта в окиси цинка, может быть изображен общей формулой $CoO \cdot xZnO$. Цвет этого пигмента колеблется от светло- до темно-зеленого и зависит от соотношения в нем количеств закиси кобальта и окиси цинка, причем чем больше в пигменте содержится CoO, тем цвет его темнее. Обычно выпускают лишь несколько сортов зеленого кобальта, например темный приблизительного состава $CoO \cdot 15ZnO$ и светлый состава $CoO \cdot 50ZnO$. Цветовые характеристики: $\lambda = 509$—510, $p = 17$—20, $r = 30$—33 (для светлого кобальта); $\lambda = 508$, $p = 26$—27, $r = 9{,}2$—$9{,}3$ (для темного кобальта).

Зеленый кобальт кристаллизуется в гексагональной системе. Уд. вес его составляет 5,41—5,76, насыпной вес 2100—2500. В кипящей серной и соляной кислотах зеленый кобальт легко растворяется, щелочи разлагают его, извлекая окись цинка. Зеленый кобальт обладает укрывистостью, доходящей до 50—60 $г/м^2$, и значительной стойкостью к действию света, атмосферных влияний и высоких температур.

Вследствие низкого содержания кобальта (около 6% CoO в темном и около 2% CoO в светлом) зеленый кобальт является наиболее дешевым из кобальтовых пигментов; но стоимость его все же слишком высока, чтобы его можно было использовать для малярных работ, — поэтому зеленый кобальт применяют почти исключительно для производства художественных красок.

Химические основы процесса

При совместном прокаливании закиси кобальта и окиси цинка (или солей этих металлов и летучих кислот) протекают сложные процессы. Закись кобальта и окись цинка кристаллизуются в различных кристаллических системах: CoO — в кубической, а ZnO — в гексагональной; поэтому они могут образовывать твердые растворы лишь в особых условиях.

Закись кобальта при нагревании претерпевает ряд сложных превращений. Изучение процесса разложения азотнокислого кобальта показало, что при 365—372° $Co(NO_3)_2$ переходит в окись кобальта Co_2O_3. При 705° окись кобальта переходит в закись-окись Co_3O_4, а последняя, в свою очередь, при 869—1008° полностью диссоциирует с образованием закиси кобальта CoO [18].

Процессы, протекающие при совместном прокаливании закиси кобальта и окиси цинка, можно представить следующим образом. При нагревании этой смеси до 800° почти весь кобальт переходит в окись, а затем реагирует с окисью цинка, образуя черный продукт состава $ZnO \cdot Co_2O_3$ или $ZnCo_2O_4$ с кубической решеткой типа шпинели. Смесь из 60% CoO и 40% ZnO после прокаливания почти вся состоит из соединения $ZnCo_2O_4$. При меньшем содержании кобальта образуются темно-зеленые продукты, являющиеся смесью $ZnCo_2O_4$ с окисью цинка.

При нагревании до 900—1000° соединение $ZnCo_2O_4$ диссоциирует на CoO и ZnO. При этом, в зависимости от соотношения количеств CoO и ZnO, получаются соединения различного типа. При содержании CoO до 30% образуется твердый раствор CoO в ZnO малахитово-зеленого цвета, кристаллизующийся в гексагональной системе, характерной для ZnO. При содержании CoO более 70% получается розовый твердый раствор ZnO в CoO, кристаллизующийся в кубической системе, характерной для CoO. При содержании CoO между 30 и 70% получается смесь продуктов, кристаллизующихся в различных системах.

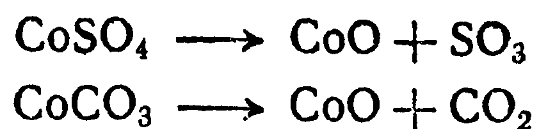
В качестве зеленого пигмента можно применять лишь твердые растворы закиси кобальта в окиси цинка, кристаллизующиеся в гексагональной системе, так как только эти продукты обладают насыщенным зеленым цветом. Содержание закиси кобальта в соединениях, применяемых в качестве пигментов, значительно ниже 30% и обычно не превышает 12—15%.

Иногда при изготовлении зеленого кобальта в шихту вводят для улучшения цвета пигмента значительные количества фосфорнокислого кобальта. Так, например, во второй половине прошлого столетия изготовляли пигмент состава 72% ZnO, 19% CoO и 9% P_2O_5. Однако этот способ получения зеленого кобальта рекомендовать нельзя, так как добавка фосфорнокислого кобальта сильно удорожает пигмент, не улучшая существенно его цвета. Добавку же алюминиевых солей следует считать желательной, особенно для изготовления пигментов светлых тонов, приобретающих при этом приятный синеватый оттенок вследствие образования некоторого количества синего кобальта [19].

Технологический процесс

Зеленый кобальт получается прокаливанием при 1000—1100° смеси диссоциирующих солей кобальта (сернокислой, углекислой и др.) с различными количествами цинковых белил.

Сущность процесса заключается в том, что при прокаливании сернокислый или углекислый кобальт разлагается



$$CoSO_4 \longrightarrow CoO + SO_3$$
$$CoCO_3 \longrightarrow CoO + CO_2$$

а образующаяся закись кобальта спекается с окисью цинка, в результате чего и получается зеленый кобальт $CoO \cdot xZnO$.

Соотношение между исходными реагентами — цинковыми белилами и сернокислым кобальтом — не может быть определено на основании стехиометрических расчетов, так как зеленый кобальт не представляет собой определенного химического соединения. Поэтому соотношение исходных веществ в шихте устанавливают на основании практических данных. Для получения темно-зеленого кобальта на 100 вес. ч. ZnO берут 20 вес. ч. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, а для светлого — 7 вес. ч. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Это соответствует содержанию закиси кобальта около 6% в темном и 2% в светлом пигменте. При увеличении содержания CoO до 12% (в этом случае на 100 вес. ч. ZnO приходится 40 вес. ч. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$) образуется очень темный, почти черно-зеленый пигмент. Дальнейшее увеличение количества CoO еще больше ухудшает цвет пигмента.

Процесс изготовления зеленого кобальта состоит из следующих операций:

1) приготовление шихты;
2) прокалка шихты;
3) промывка пигмента.

Шихту приготовляют смешением цинковых белил с сернокислым кобальтом.

Наилучшие результаты получаются при мокром смешении, так как при этом происходит очень хорошее перемешивание окиси цинка с сернокислым кобальтом и образуются основные соли типа $Zn(OH)_2 \cdot CoSO_4$.

Мокрое смешение производят в двухлопастной мешалке. Для этого к цинковым белилам, размешанным в небольшом количестве воды, добавляют раствор сернокислого кобальта, содержащий 250 *г/л* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, и производят размешивание в течение 3—4 час. Раствор сернокислого кобальта необходимо приливать к суспензии цинковых белил медленно, так как в противном случае из-за слишком быстрого образования основных солей получаются сцементированные кусочки и крупинки.

После размешивания, конец которого определяют по отсутствию комков, образовавшуюся пасту выгружают и сушат. Сушку производят при любой температуре, но не выше 800°. После сушки шихта имеет вид довольно твердых кусков, которые измельчают на дробилке или вальцах, а затем направляют на прокаливание.

Прокаливание шихты производят в муфельных печах при 1000—1100°. При этом происходит разложение сернокислого

кобальта, и в результате взаимодействия закиси кобальта с окисью цинка образуется зеленый пигмент. Потери при прокаливании составляют 13—14% от веса исходной шихты (при мокром смешении). Образование зеленого кобальта происходит и при более низких температурах, например 950°, но при этом длительность процесса увеличивается. Так, пигмент одинакового качества получается в результате 6-часового прокаливания при 950° и 2-часового при 1100—1200°. Повышение температуры до 1300° недопустимо, так как при этом образуется пигмент черно-зеленого цвета.

После прокаливания шихту подвергают размолу в шаровых мельницах или на бегунах до получения порошка, проходящего без остатка через сито с 1600 *отв/см²*. Тщательное прокаливание дает такой чистый пигмент, что отпадает необходимость в последующей промывке. Обычно же в пигменте остается некоторое количество основных сернокислых солей, и для их удаления приходится прокаленный пигмент промывать водой.

Размолотый пигмент промывают в деревянных баках 5—6-кратным кипячением осадка с водой. Ввиду способности зеленого кобальта хорошо осаждаться и фильтроваться, промывку можно производить декантацией, на нутч-фильтрах или фильтрпрессах. После промывки пигмент отделяют от главной массы воды на нутч-фильтрах или фильтрпрессах до содержания влаги 35—40%, а затем сушат до полного удаления влаги. Сухой пигмент подвергают тонкому размолу с сепарацией.

Расход материалов на 1 *кг* пигмента (в *кг*):

	Кобальт светлый	Кобальт темный
Сернокислый кобальт	0,07	0,218
Цинковые белила	1,06	1,090

Кроме того, на изготовление 1 *кг* зеленого кобальта расходуется: пара 6 *кг*, воды дистиллированной 50 *кг* и электроэнергии 1,10 *квт-ч*.

ЦЕРУЛЕУМ (НЕБЕСНО-ГОЛУБОЙ)

Состав, свойства и области применения

Церулеум представляет собой ортостаннат кобальта Co_2SnO_4 или $2CoO \cdot SnO_2$, однако обычно в его состав входят также двуокись олова, алюминат кобальта (синий кобальт), а иногда окиси алюминия и магния. В общем виде состав церулеума может быть представлен следующей формулой: $CoO \cdot xSnO_2 \cdot yAl_2O_3 \cdot zMgO$.

Церулеум окрашен в зеленовато-голубой цвет и отличается от других кобальтовых пигментов способностью сохранять свой цвет при искусственном освещении, не приобретая фиолетовых оттенков.

Ортостаннат кобальта кристаллизуется в кубической системе с решеткой шпинели. Длина ребра его элементарного куба $a = 8{,}06$ Å, уд. вес 6,1—6,3.

Церулеум является кроющим пигментом, что объясняется присутствием в нем двуокиси олова SnO_2; его укрывистость составляет 60—70 $г/м^2$. Он очень устойчив по отношению к свету, атмосферным воздействиям и щелочам. По отношению к кислотам устойчив на холоду, но частично или полностью (в зависимости от состава) разлагается при нагревании.

Церулеум применяют в ограниченном количестве для производства художественных красок.

Химические основы и технология процесса

Ортостаннат кобальта может быть получен прокаливанием водного метастанната кобальта $CoSnO_3 \cdot 6H_2O$. Последний образуется в виде прозрачных розовых кристаллов при взаимодействии раствора соли кобальта в крепком аммиаке со станнатом калия. При прокаливании кристаллы теряют кристаллизационную воду, становятся нерастворимыми в холодных кислотах и приобретают зеленый цвет вследствие разложения метастанната на ортостаннат и двуокись олова:



$$2(CoO \cdot SnO_2) \longrightarrow 2CoO \cdot SnO_2 + SnO_2$$

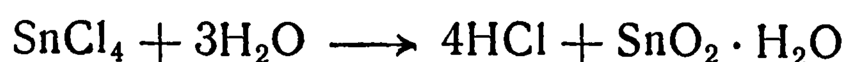
Обычно ортостаннат кобальта получают прокаливанием двуокиси олова с солями кобальта [$CoCO_2 \cdot nCo(OH)_2$, $Co(CH_3COO)_2$, $Co(NO_3)_2$ и др.] в присутствии плавня, например хлористого калия. Вместо двуокиси олова применяют ее гидраты, так называемые оловянные кислоты [$H_2SnO_3 (SnO_2 \cdot H_2O)$, $H_4SnO_4 (SnO_2 \cdot 2H_2O)$], которые, находясь в активном реакционноспособном состоянии, образуют при прокаливании ортостаннат и в отсутствие плавня.

Ортостаннат кобальта окрашен в неяркий зеленый цвет и в качестве пигмента не применяется. Для придания ему необходимого цвета в его состав вводят указанные выше добавки — алюминат кобальта (синий кобальт) и окиси олова, алюминия и магния. Ортостаннат и алюминат кобальта при совместном нахождении в пигменте образуют изоморфную смесь вследствие идентичности их кристаллической структуры и параметров кристаллической решетки.

При производстве пигмента применяют оловянную кислоту, которую получают различными методами: обработкой четыреххлористого олова едкими или углекислыми щелочами, гидролизом раствора четыреххлористого олова или окислением металлического олова азотной кислотой:



$$SnCl_4 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O \longrightarrow Sn(OH)_4 + 4NaCl + 2CO_2$$



$$SnCl_4 + 3H_2O \longrightarrow 4HCl + SnO_2 \cdot H_2O$$



$$3Sn + 4HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3(SnO_2 \cdot H_2O) + 4NO$$

В последнем случае оловянная кислота содержит в адсорбированном состоянии HNO_3.

Химические свойства оловянной кислоты — ее растворимость в кислотах и щелочах, пептизируемость, адсорбционная способность — зависят весьма сильно от условий получения. Большей частью для производства пигмента применяют оловянную кислоту, полученную осаждением из $SnCl_4$ щелочами или гидролизом при кипячении. Эту кислоту смешивают затем с соединениями кобальта, алюминия и магния и прокаливают при высокой температуре. Наилучшие результаты получаются при одновременном осаждении оловянной кислоты и углекислых солей (гидратов) кобальта, магния и алюминия. Соотношение между компонентами, т. е. рецептура для получения пигмента необходимого состава, определяется на основании расчета [20—22].

В табл. 82 приведен состав (в %) нескольких образцов церулеума, в табл. 83 указана рецептура (в вес. ч.) для их получения.

ТАБЛИЦА 82

Состав	Образец 1	Образец 2
CoO	14,8	15,3
SnO_2	59,0	62,1
Al_2O_3	26,2	3,5
MgO	—	19,1

ТАБЛИЦА 83

Состав	Образец 1	Образец 2
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	17,0	19,0
$SnCl_4$	31,0	35,4
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	52,0	7,6
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	—	38,0
Na_2CO_3	56,0	51,0

Технологический процесс получения церулеума состоит из следующих операций:

1) приготовление растворов;
2) осаждение полуфабриката;
3) промывка, фильтрация и сушка полуфабриката;
4) прокаливание, размол и сепарирование пигмента.

Установка для получения церулеума состоит из растворительных баков, реактора, фильтра (нутч-фильтр, листовой фильтр или центрифуга), сушилки, прокалочной печи и мельницы.

Растворение солей производят в реакторе, куда загружают четыреххлористое олово, сернокислые соли кобальта, алюминия и магния и добавляют воду из расчета получения 8-10% раствора. Одновременно в отдельном баке готовят раствор соды.

Осаждение полуфабриката производят медленным добавлением при постоянном размешивании раствора соды в раствор солей олова, кобальта, алюминия и магния. Температура растворения сырья и осаждения 50—60°.

Процесс приготовления полуфабриката может быть изменен. Вначале получают оловянную кислоту гидролизом раствора четыреххлористого олова при кипячении в присутствии добавок,

способствующих полному выделению олова в осадок. Далее оловянную кислоту отмывают от минеральной кислоты и сливают суспензию в реактор, куда добавляют раствор солей кобальта, алюминия и магния. Осаждение производят содой в описанных выше условиях. Полученный полуфабрикат отмывают от водорастворимых солей ($NaCl$, Na_2SO_4) декантацией, на нутч-фильтре или на центрифуге, сушат при 80—100° и прокаливают. Прокаливание производят в муфельной или щелевой туннельной печи при 1100—1250° в течение 2—3 час. Прокаленный продукт размалывают и сепарируют.

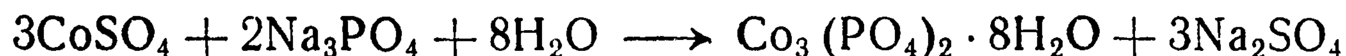
ФИОЛЕТОВЫЙ КОБАЛЬТ

Под названием *фиолетовый кобальт* известны два типа пигментов: темно-фиолетовый кобальт, представляющий собой безводную соль фосфата или арсената кобальта, и светло-фиолетовый кобальт, являющийся одноводной солью фосфата кобальт-аммония.

Темно-фиолетовый кобальт

Темно-фиолетовый кобальт представляет собой безводный фосфат кобальта состава $Co_3(PO_4)_2$. Он обладает красивым темно-фиолетовым цветом и стоек по отношению к высоким температурам, атмосферным воздействиям и свету; растворяется в кислотах и разлагается щелочами. Темно-фиолетовый кобальт относится к полулессирующим пигментам и применяется в небольших количествах исключительно для производства масляных художественных красок. Для акварельных красок он мало пригоден, так как при длительном нахождении в воде поглощает некоторое ее количество, переходя частично в соединение $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ сиреневого цвета.

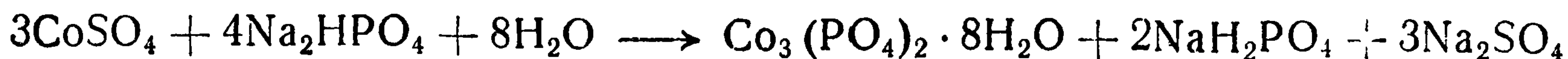
Темно-фиолетовый кобальт получают прокаливанием при 900—1100° восьмиводного фосфата кобальта, получаемого, в свою очередь, взаимодействием какой-либо соли кобальта с фосфатом натрия, например:



$$3CoSO_4 + 2Na_3PO_4 + 8H_2O \longrightarrow Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 3Na_2SO_4$$

На практике для производства темно-фиолетового кобальта предпочитают применять двузамещенный фосфат натрия, так как при этом после прокаливания образуется пигмент более чистого фиолетового цвета. При применении трехзамещенного фосфата натрия образуется пигмент с синеватым оттенком, что, вероятно, объясняется осаждением некоторого количества кобальта в виде гидрата закиси.

Реакция, происходящая при взаимодействии сульфата кобальта с двузамещенным фосфатом натрия, может быть представлена следующим уравнением:



$$3CoSO_4 + 4Na_2HPO_4 + 8H_2O \longrightarrow Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 2NaH_2PO_4 + 3Na_2SO_4$$

Осаждение восьмиводного фосфата кобальта на практике производят, сливая при 50—60° растворы сульфата кобальта и двузамещенного фосфата натрия (200—250 *г/л*). На 1 вес. ч. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ расходуется 1,7 вес. ч. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Лучшие результаты получаются при добавлении сульфата кобальта к фосфату натрия. При этом сначала образуется сиреневый осадок, который при размешивании переходит в легко отстаивающийся кристаллический розовый осадок. Осадок водного фосфата кобальта иногда набухает и превращается в студень, который не поддается размешиванию. При добавлении воды и кипячении студень превращается в хлопьевидный, трудно отстаивающийся осадок. Это явление наблюдается обычно при слабом размешивании сливаемых растворов. Легко оседающий кристаллический осадок является, по-видимому, восьмиводной солью $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, разбухший студенистый осадок— многоводной солью.

Осадок восьмиводного фосфата кобальта промывают декантацией или на фильтре до удаления водорастворимых солей— Na_2SO_4 и NaH_2PO_4. После промывки осадок сушат, размалывают и прокаливают.

Прокаливание производят в муфельных печах при 800—1000°. При этом происходит обезвоживание фосфата кобальта и образование фиолетового пигмента:



$$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O \longrightarrow Co_3(PO_4)_2 + 8H_2O$$

Длительность прокаливания зависит от температуры. Так, одинаковые результаты получаются в случае прокаливания в течение 3 час. при 800° или 1,5 час. при 1000°. Сильное повышение температуры вредно, так как при этом фосфат кобальта плавится, превращаясь при остывании в очень твердую массу, которую лишь с трудом удается выгрузить из печи. Оптимальной температурой прокаливания следует считать 900°. Если при этом масса несколько сплавляется, ее следует после остывания подвергнуть грубому размолу и прокалить вторично при 900° в течение короткого времени.

После прокаливания продукт размалывают, а затем промывают кипящей водой путем декантации, на нутч-фильтрах или центрифугах. Промывка производится для удаления из прокаленной массы следов водорастворимых солей.

После промывки полученный пигмент фильтруют, сушат и подвергают тонкому размолу с сепарацией.

Арсенат кобальта $Co_3(AsO_4)_2$ обладает более красивым розово-фиолетовым цветом, чем $Co_3(PO_4)_2$; он более стоек к действию различных реагентов, но никогда не применяется вследствие необходимости пользоваться для его производства ядовитыми соединениями мышьяка.

Светло-фиолетовый кобальт

Светло-фиолетовый кобальт представляет собой одноводный фосфат кобальт-аммония состава $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$. Он обладает светло-фиолетовым (розовым) цветом и стоек к действию света и атмосферных явлений. Светло-фиолетовый кобальт очень чувствителен к нагреванию и заметно изменяет свой цвет уже при температуре до 100°. В кислотах растворяется, щелочами разлагается.

Светло-фиолетовый кобальт является лессирующим пигментом. Его применяют для производства как масляных (художественных), так и акварельных красок. Кроме того, его употребляют в небольших количествах в качестве термочувствительной краски, изменяющей свой цвет при 140°.

Одноводный фосфат кобальт-аммония получают взаимодействием любой соли кобальта с избытком двузамещенного фосфата аммония. При этом вначале выпадает аморфный фиолетовый осадок, который затем принимает лиловатый оттенок и, наконец, становится кристаллическим и светло-фиолетовым. Состав этого осадка можно выразить формулой: $Co_3(PO_4)_2 \cdot (NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$ или $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

Помимо одноводного фосфата кобальт-аммония, известна также шестиводная соль $CoNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, образующаяся при обработке аморфного фосфата кобальта избытком фосфата аммония при 80°. При обработке горячей водой шестиводный фосфат переходит в одноводный. При длительном стоянии шестиводного фосфата кобальт-аммония с концентрированным раствором двузамещенного фосфата аммония образуется смешанная соль состава $CoNH_4PO_4 \cdot (NH_4)_2HPO_4 \cdot 4H_2O$ в виде довольно больших и хорошо образованных кристаллов, окрашенных в розовый цвет.

На практике светло-фиолетовый кобальт получают взаимодействием сульфата кобальта с фосфатом аммония или смесью двузамещенного фосфата аммония и аммиака:



$$CoSO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH \longrightarrow CoNH_4PO_4 \cdot H_2O + (NH_4)_2SO_4$$

Реакция при осаждении — слабощелочная. Оптимальная температура 40—50°. При 20° осадок имеет бледно-розовый цвет, при 60° принимает интенсивный фиолетовый оттенок.

Расход материалов на 100 *кг* пигмента (в *кг*):

Сульфат кобальта	170
Двузамещенный фосфат аммония	80
Аммиак	21

Технологический процесс изготовления светло-фиолетового кобальта заключается в приливании концентрированного раствора сульфата кобальта, содержащего 250 *г/л* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, к концентрированному раствору фосфата аммония при 40—45°.

Полученный осадок промывают водой, нагретой до 50°. Промывка производится декантацией или на фильтре; затем пигмент высушивают при 40—50°.

ДРУГИЕ КОБАЛЬТОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Бирюзовая зелень представляет собой изоморфную смесь хромита и алюмината кобальта ($CoCr_2O_4$ и $CoAl_2O_4$).

Бирюзовую зелень получают взаимодействием смеси сульфатов кобальта, хрома и алюминия с содой; полученный осадок промывают, сушат и прокаливают при 1200—1300°.

Рекомендуются следующие соотношения между реагентами (в вес. ч.):

Сульфат кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	36
Хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	20
Алюмо-калиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	7
Сода Na_2CO_3	14

Получаемый при этом пигмент имеет примерный состав $2CoO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$.

Хромит кобальта кристаллизуется в кубической системе в виде шпинели, длина ребра его элементарного куба $a = 8{,}319$ Å, уд. вес 5,143. Он очень стоек по отношению к свету, атмосферным воздействиям и крепким кислотам.

Цвет бирюзовой зелени — голубовато-зеленый.

В настоящее время этот пигмент потерял свое практическое значение.

Розовый кобальт-магний [22] представляет собой красно-розовый пигмент, состоящий из изоморфной смеси закиси кобальта и окиси магния. Его получают прокаливанием смеси карбоната магния с карбонатом или нитратом кобальта при 1000—1100°.

Содержание закиси кобальта в пигменте колеблется в пределах 8—15%. При меньшем содержании CoO цвет пигмента будет светло-розовым, при большем содержании CoO пигмент приобретает фиолетовый оттенок.

Синий и зеленый кобальт должен удовлетворять следующим техническим условиям:

Содержание водорастворимых солей (в пересчете на SO_3) в %, не более	0,1
Остаток на сите с 10 000 *отв/см*^{2} в %, не более	0,5
Содержание влаги в %, не более	2
Цвет	По эталону

Глава XXII

МЕДНЫЕ ПИГМЕНТЫ

В качестве медных пигментов применяются следующие соединения окиси меди, окрашенные в зеленый или синий цвет:

1) уксуснокислая медь: основная и нейтральная соли состава $Cu(CH_3COO)_2 \cdot nCu(OH)_2 \cdot mH_2O$ — медянка;

2) мышьяковистокислая медь: основная и нейтральная соли состава $Cu(AsO_2)_2 \cdot nCu(OH)_2$ — зелень Шееле;

3) мышьяковистоуксуснокислая медь $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(AsO_2)_2 \cdot nCu(OH)_2$ — швейнфуртская зелень;

4) гидрат окиси меди $Cu(OH)_2$ — бременская синяя;

5) основная углекислая соль меди $CuCO_3 \cdot nCu(OH)_2$ — горная зелень и др.

Кроме того, в качестве пигментов применяют минералы: малахит состава $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ зеленого цвета и азурит состава $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ синего цвета. Эти минералы широко распространены в природе, однако в виде больших скоплений встречаются редко.

Медные пигменты применялись в малярной и художественной технике еще в древние времена. Сведения об их использовании и даже описание методов производства имеются у Плиния и других авторов. Значение этих пигментов сохранялось до прошлого столетия; в настоящее же время они почти полностью вытеснены другими пигментами. Из соединений меди в качестве пигментов в настоящее время применяют в ограниченном количестве только медянку из-за ее высокой стойкости к атмосферным воздействиям и швейнфуртскую зелень, которая отличается яркостью оттенка.

Вытеснение медных пигментов другими обусловлено рядом их недостатков: ядовитостью (иногда весьма сильной), низкой укрывистостью и интенсивностью, недостаточно насыщенным цветом и малой стойкостью некоторых из них по отношению к атмосферным воздействиям.

МЕДЯНКА

Состав, свойства и области применения

Медянка представляет собой пигмент яркого зеленовато-синего цвета. По химическому составу она является основной уксуснокислой солью меди.

В чистом виде медянку не применяют, так как она обладает низкими пигментными свойствами: ее укрывистость и интенсивность незначительны, состоит она из мелких кристаллических игл, трудно поддающихся перетиру, частично растворяется в воде и легко растворяется в аммиаке и слабых кислотах. В кипящей воде медянка гидролизуется с образованием уксуснокислой меди и окиси меди. В сухом состоянии медянка теряет воду при 140—160° и уксусную кислоту при 240—250°.

В смеси со свинцовыми белилами медянка образует масляную краску красивого бирюзового цвета с очень высокой устойчивостью к действию света и атмосферных влияний. При длительном облучении бирюзовый цвет переходит в приятный травянисто-зеленый цвет медного мыла. Укрывистость этой смеси равна примерно укрывистости чистых свинцовых белил, т. е. 120—130 *г/м²*.

Медянку в смеси со свинцовыми белилами, обычно в соотношении 1 : 1, применяют в качестве прочной масляной краски для крыш. Крыши, окрашенные медянкой, не требуют малярного ремонта более 10 лет.

Химические основы процесса

Известны три уксуснокислые соли меди:

1) основная соль состава $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$ синевато-зеленого цвета;

2) основная соль состава $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$ с более сильным зеленоватым оттенком;

3) нейтральная соль состава $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ интенсивного синевато-зеленого цвета.

Эти соли являются пигментами и известны под общим названием *медянка*.

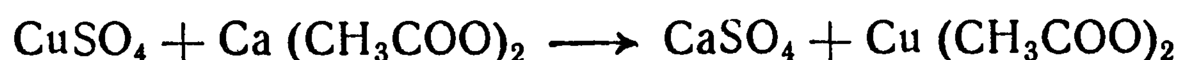
Все способы, которые применялись для изготовления медянки с древних веков до последнего времени, были основаны на способности металлической меди переходить при действии на нее паров воды и уксусной кислоты в присутствии кислорода воздуха в основную уксуснокислую соль.

Получение медянки сводилось к загрузке в горшки медных полос, свернутых в спирали, и органических веществ, образующих при брожении уксусную кислоту, необходимую для процесса, — обычно для этого применяли виноградные выжимки. При крупных масштабах производства медянку получали не в горшках, а прямо на полу рабочих помещений, для чего медные полосы перекладывали слоями виноградных выжимок. Штабель, состоящий из медных полос и выжимок, имел высоту 0,8—1,0 *м*. Для ускорения образования медянки медные полосы предварительно смачивали раствором медянки в уксусной кислоте. В течение 2—3 недель вся образовавшаяся в результате брожения уксусная кислота вступала в реакцию, и процесс заканчивался; после этого кристаллы ме-

дянки соскабливали с медных полос. Медянка, полученная по этому способу, имела состав $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$.

Позже вместо виноградных выжимок стали применять готовую уксусную кислоту. Медные полосы толщиной около 3 *мм* перекладывали фланелью, пропитанной уксусной кислотой. Через каждые 2—3 дня фланель вынимали, смачивали ее уксусной кислотой и вновь укладывали между полосами меди. Через 2—3 недели смачивание фланели производили реже, а через 7—8 недель, когда на полосах меди образовывался достаточно толстый слой медянки, процесс заканчивали. По этому способу, применявшемуся до последнего времени, и получали медянку состава $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$, т. е. основную уксуснокислую соль меди.

Среднюю уксуснокислую соль меди, известную под названием кристаллической медянки, изготовляли взаимодействием растворов медного купороса и уксуснокислого кальция (или свинца)



$$CuSO_4 + Ca(CH_3COO)_2 \longrightarrow CaSO_4 + Cu(CH_3COO)_2$$

или же растворением углекислой меди в уксусной кислоте.

В настоящее время медянку состава $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$ получают значительно более простым методом — путем обработки кристаллического гидрата окиси меди рассчитанным количеством уксусной кислоты; этот метод был предложен Сапгиром [23].

Гидрат окиси меди существует в двух модификациях — аморфной и кристаллической.

Аморфная модификация образуется при очень осторожном осаждении раствором щелочи из какой-либо соли меди в виде объемистого синего осадка — геля, который после высушивания переходит в оксигидрат с переменным содержанием воды.

Аморфный гидрат окиси меди весьма нестоек: при действии даже горячей воды, слабых растворов щелочей и ряда электролитов он переходит сначала в бурый гидрат окиси меди, а затем полностью дегидратируется и превращается в черную окись меди.

Кристаллический гидрат окиси меди также окрашен в синий цвет. Он отличается большой устойчивостью и может быть даже высушен при 100° без изменения цвета и состава. Этот гидрат окиси меди применяют в качестве синего пигмента под названием *бременская синяя.* Его получают из медного купороса двухступенчатым осаждением щелочью. В первой стадии реакции к раствору медного купороса добавляют едкий натр в количестве $^2/_3$ от требуемого по расчету для полного осаждения гидрата окиси меди. В результате вся медь выпадает в осадок в виде устойчивой основной соли постоянного состава $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ яблочно-зеленого цвета:



$$3CuSO_4 + 4NaOH \longrightarrow CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2Na_2SO_4$$

После выпадения осадка маточный раствор сливают, а осадок промывают несколько раз холодной водой и затем обрабатывают

концентрированным раствором едкого натра, взятым в количестве, необходимом по расчету для перевода основной соли в гидрат окиси меди:



$$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow 3Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

В результате второй стадии реакции основная сернокислая соль меди переходит в устойчивый кристаллический гидрат окиси меди небесно-голубого цвета. Обе стадии обработки проводят на холоду.

Суммарная реакция образования кристаллического гидрата окиси меди может быть представлена уравнением:



$$3CuSO_4 + 6NaOH \longrightarrow 3Cu(OH)_2 + 3Na_2SO_4$$

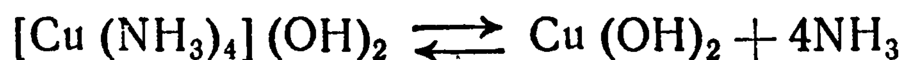
Кристаллический гидрат окиси меди может быть получен также при добавлении щелочи в один прием, для чего необходимо предварительно ввести в раствор медного купороса гигроскопические вещества (глицерин и др.) или, что имеет большее значение, аммиак. Реакции, происходящие при осаждении в присутствии аммиака, могут быть представлены следующими уравнениями:



$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$$



$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2NaOH \longrightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + Na_2SO_4$$



$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 \rightleftarrows Cu(OH)_2 + 4NH_3$$

Вначале образуется комплексная сернокислая соль, которая под действием щелочи переходит в комплексную гидроокись, распадающуюся затем на гидрат окиси меди и аммиак.

Оказалось, что количество аммиака, которое необходимо добавлять для получения кристаллического гидрата окиси меди, может быть значительно меньшим, чем это требуется по уравнению (очевидно, за счет ступенчатого протекания процесса осаждения).

Аммиак обычно добавляют к раствору, нагретому до 70°, до появления интенсивно-голубого окрашивания или выделения небольшого осадка [24, 25].

Этот метод представляет практический интерес, так как получаемый при этом гидрат окиси меди отличается большей устойчивостью (его можно даже промывать горячей водой) и значительно лучше осаждается и фильтруется, чем гидрат окиси меди, полученный по двухступенчатому способу. К недостаткам этого метода относится адсорбция осадком небольшого количества щелочи, которая остается в пигменте в виде уксуснокислого натрия.

Процесс получения медянки заключается в обработке промытой и отжатой пасты кристаллического гидрата окиси меди расчетным количеством уксусной кислоты. Реакция протекает по уравнению:



$$2Cu(OH)_2 + 2CH_3COOH + 3H_2O \longrightarrow Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$$

Образующаяся в результате реакции основная уксуснокислая соль переходит в раствор, а затем кристаллизуется в виде крупных кристаллов, которые и применяют в качестве пигмента.

Следует отметить, что путем обработки кристаллического гидрата окиси меди уксусной кислотой можно получить не только одноосновную соль $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$, но также двухосновную соль $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$ и нейтральную $Cu(CH_3COO)_2$.

Технологический процесс

Процесс получения медянки состоит из следующих операций:

1) осаждение гидрата окиси меди;

2) обработка гидрата окиси меди уксусной кислотой, кристаллизация и фильтрация.

Медянку обычно производят в малых количествах, в связи с чем ее изготовляют на небольших установках, состоящих из нескольких баков для растворения медного купороса и щелочи, бака-реактора и нутч-фильтра.

Осаждение гидрата окиси меди по двухступенчатому методу

Для получения гидрата окиси меди по двухступенчатому методу следует пользоваться следующей примерной рецептурой (в вес. ч.):

Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	100
Едкий натр в виде раствора, содержащего 58—64 *г/л* NaOH	24
Едкий натр в виде раствора, содержащего 225—240 *г/л* NaOH	8,5—9

Процесс получения медянки начинают с растворения 100 *кг* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 650—700 *л* воды при 40—60°, приготовления разбавленного раствора едкого натра (58—64 *г/л* NaOH) в количестве 24 *кг* и концентрированного раствора (225—240 *г/л* NaOH) в количестве 8,5—9 *кг*. Разбавленный раствор получают путем разбавления концентрированного раствора водой. Всем растворам дают отстояться от примесей и охлаждают их до температуры ~20°. Раствор медного купороса сливают в реактор, затем медленно (в течение примерно 1 часа) при постоянном размешивании приливают раствор едкого натра концентрации 58—64 *г/л* NaOH до осаждения всей меди в виде основной сернокислой соли яблочно-зеленого цвета (полноту осаждения проверяют по отсутствию окраски раствора при добавлении аммиака). После размешивания в течение 0,5—1 часа осадку дают осесть, а затем несколько раз промывают его декантацией. После последней декантации к осадку добавляют концентрированный раствор едкого натра и размешивают в течение 0,5—1 часа до перехода цвета из яблочно-зеленого в небесно-голубой.

Полученный осадок гидрата окиси меди сразу же промывают сначала декантацией, а затем на нутч-фильтре до исчезновения в промывной воде ионов SO_4^{2-}. Промытый осадок фильтруют и возможно полнее отжимают из него воду.

Осаждение гидрата окиси меди в присутствии аммиака

Для получения гидрата окиси меди по этому методу следует пользоваться следующей примерной рецептурой (в вес. ч.):

Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	100
Аммиак NH_3 в виде 25% раствора	7
Едкий натр в виде раствора, содержащего 215—240 *г/л* NaOH	31

Процесс получения медянки заключается в следующем. 100 *кг* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 650—700 *л* воды при 80—85°, причем получают раствор концентрации 140—150 *г/л*. Раствору дают отстояться, затем сливают его в реактор, прибавляют сначала 28 *л* аммиака в виде 25% раствора (в течение 10—15 мин.), а потом в течение 1 часа 31 *кг* едкого натра в виде раствора концентрации 215—240 *г/л*. После добавления аммиака наблюдается образование основной сернокислой соли меди светло-зеленого цвета. При добавлении щелочи происходит изменение цвета осадка в синий и образование гидрата окиси меди; при этом после добавления примерно половинного количества щелочи наблюдается выделение аммиака. Образование гидрата окиси меди должно происходить при 60—70°.

Полученный гидрат окиси меди промывают декантацией, причем с целью ускорения процесса первые промывки производят при 40—45°; осадок фильтруют на нутч-фильтре.

Гидрат окиси меди, получаемый по этому методу, занимает меньший объем и значительно лучше отстаивается и фильтруется, что позволяет ускорить процесс его производства.

Растворение гидрата окиси меди в уксусной кислоте, кристаллизация и фильтрация

Отфильтрованный осадок гидрата окиси меди переносят в небольшой бак и обрабатывают его без подогрева расчетным количеством концентрированной уксусной кислоты (60—80%) — примерно 20 *кг* CH_3COOH на гидрат окиси меди, полученный из 100 *кг* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. При этом образуется основная уксуснокислая соль меди, которая вначале переходит в раствор, а затем довольно быстро (примерно через 2 часа) почти нацело (~92—95%) выделяется в осадок в виде кристаллов основной соли. Осадок отделяют на нутч-фильтре от основной массы воды; полученную пасту с содержанием влаги около 60—70% высушивают при температуре, не превышающей 50—60°, или обезвоживают замешиванием с олифой.

Если при кристаллизации медянка выделяется в виде пастообразной массы, то она не фильтруется, а направляется непосредственно на сушку или обезвоживание.

При замешивании медянки с олифой, к которой добавлен дезэмульгатор, большая часть воды отделяется, а оставшиеся 8—10%

эмульгируются с олифой и в дальнейшем не влияют на качество краски.

Полученную масляную пасту медянки смешивают с масляной пастой свинцовых белил и перетирают смесь на краскотерке обычным способом.

Качество медянки должно удовлетворять следующим требованиям:

Содержание окиси меди в %	40—44
Содержание уксусной кислоты (в пересчете на уксусный ангидрид) в %	26—29
Содержание воды (конституционной, кристаллизационной и гигроскопической) в %, не более	31
Остаток, нерастворимый в углекислом аммонии, в %, не более	3
Содержание сернокислых солей (в пересчете на SO_3) в %, не более .	0,2

ЗЕЛЕНЬ ШЕЕЛЕ

По химическому составу зелень Шееле представляет собой основную мышьяковистокислую соль меди состава $Cu(AsO_2)_2 \cdot nCu(OH)_2 \cdot mH_2O$, в которой $n = 1, 2, 3$, а содержание воды может изменяться в определенных пределах.

Цвет зелени Шееле колеблется от светло- до темно-зеленого в зависимости от ее основности. Наибольшее значение имеют светло-зеленые сорта. Зелень Шееле легко растворяется в кислотах и аммиаке, но устойчива к действию горячей воды и к нагреванию до 150°; вследствие содержания меди и мышьяковистой кислоты она очень ядовита.

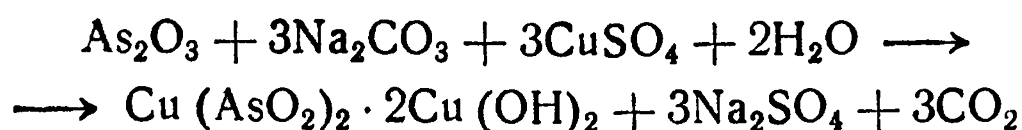
Соотношение между реагентами для получения основной мышьяковистокислой соли меди может сильно изменяться в зависимости от основности получаемого продукта. В качестве примера можно привести две рецептуры (в вес. ч.):

	№ 1	№ 2
Поташ K_2CO_3	100	—
Сода кальцинированная Na_2CO_3	—	44
Мышьяковистый ангидрид As_2O_3	34,3	26,5
Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	100	100
Выход готового пигмента	58	56

Для получения пигмента мышьяковистый ангидрид растворяют в водном растворе поташа или соды таким образом, чтобы при этом происходило едва заметное выделение углекислого газа. Затем горячий раствор мышьяковистого натрия или калия приливают при слабом размешивании к горячему раствору медного купороса. Выпадающий сине-зеленый осадок при последующем более энергичном размешивании принимает светло-зеленую окраску. Это сопровождается сильным пенообразованием вследствие перехода первоначально получающейся углекислой меди в мышьяковистокислую медь. Выпадение пигмента в осадок происходит очень медленно и не полностью. Частично осветленный маточный раствор

сливают с осадка, который сразу же отделяют от воды на нутч-фильтре, а затем промывают горячей водой до исчезновения в промывной воде ионов SO_4^{2-} (допускаются только следы).

Реакция образования пигмента по рецептуре № 2 может быть представлена уравнением:



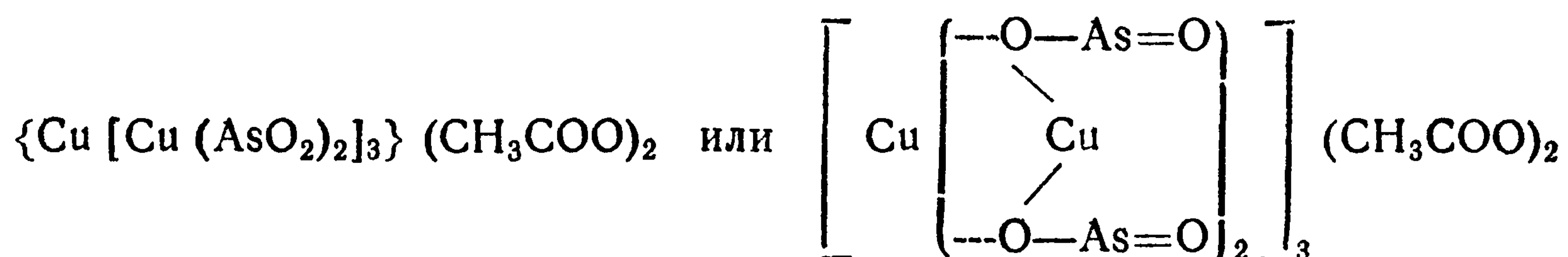
$$As_2O_3 + 3Na_2CO_3 + 3CuSO_4 + 2H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Cu(AsO_2)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2$$

Из этого уравнения видно, что сода вводится в реакцию в количестве, необходимом для получения соли ортомышьяковистой кислоты Na_3AsO_3; в качестве конечного продукта получается соль метамышьяковистой кислоты $Cu(AsO_2)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$. Если же взять меньшее количество соды (из расчета получения $NaAsO_2$), то реакция проходит неполно.

По рецептуре № 1 получается основная соль состава $4Cu(AsO_2)_2 \cdot 5Cu(OH)_2$; поташ для растворения мышьяковистого ангидрида берется с значительным избытком.

ШВЕЙНФУРТСКАЯ ЗЕЛЕНЬ

Швейнфуртская зелень представляет собой мышьяковистоуксуснокислую медь состава $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$. Ее следует рассматривать как комплексное гексоловое соединение, строение которого можно изобразить формулой:



Швейнфуртская зелень отличается зеленым цветом более ярким, чем у большинства других зеленых минеральных пигментов. Она очень устойчива к атмосферным воздействиям (за исключением сероводорода), обладает невысокой укрывистостью и интенсивностью, легко растворяется в кислотах, в аммиаке и очень ядовита. Применяют ее в качестве пигмента для производства масляных и акварельных красок.

Швейнфуртскую зелень можно получить растворением зелени Шееле $Cu(AsO_2)_2 \cdot nCu(OH)_2$, в кипящей уксусной кислоте. На практике ее приготовляют взаимодействием медного купороса с мышьяковистокислым натрием и обработкой полученного осадка раствором уксусной кислоты.

В качестве примера можно привести следующую рецептуру для производства этого пигмента (в вес. ч.):

Сода Na_2CO_3	43
Мышьяковистый ангидрид As_2O_3	84
Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	100
Уксусная кислота CH_3COOH (уд. веса 1,045)	98

Для получения швейнфуртской зелени приготовляют при нагревании (80—90°) концентрированные растворы мышьяковистого ангидрида в водном растворе соды и медного купороса в воде. Затем в реактор сливают горячие растворы: сначала мышьяковистокислого натрия, а затем медленно и при размешивании медного купороса. При этом выпадает мышьяковистокислая медь в виде осадка грязно-оливкового цвета. Размешивание продолжают в течение 20—30 мин., после чего останавливают мешалку и быстро добавляют разбавленную уксусную кислоту, нагретую до 20—22°. Выделение углекислого газа должно происходить не сразу после добавления уксусной кислоты, а лишь через 10—15 мин.; при этом цвет осадка в течение 0,5—1 часа постепенно переходит из грязно-оливкового в светло-зеленый.

Соблюдение определенных условий работы (концентрации и температуры растворов, последовательности и скорости сливания их) крайне важно, так как только при этом образуется двойная соль яркого цвета.

Полученный осадок промывают, фильтруют и сушат при 35°. Маточные растворы после осаждения швейнфуртской зелени содержат некоторое количество мышьяковистой кислоты, уксусной кислоты и меди. При нейтрализации маточного раствора содой выпадает очень ярко окрашенный осадок, близкий по цвету к полученному пигменту. Этот осадок также употребляют в качестве пигмента под названием *содовой зелени.*

Применяемый в масляной и акварельной живописи очень красивый и весьма прочный пигмент — *зелень Поль-Веронезе* — также является медномышьяковистой солью.

СИНИЕ МЕДНЫЕ ПИГМЕНТЫ

К синим медным пигментам относится кристаллический гидрат окиси меди $Cu(OH)_2$, обладающий нежным небесно-голубым цветом с зеленоватым оттенком. Гидрат окиси меди является очень непрочным пигментом, чувствительным по отношению к свету, атмосферным воздействиям, извести, сероводороду, а также жирным кислотам.

Раньше этот пигмент применяли в ограниченном количестве только для клеевых красок, так как в масляных связующих он вступает в реакцию с жирными кислотами.

Способ производства кристаллического гидрата окиси меди был описан выше.

Глава XXIII

МАРГАНЦОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

В качестве пигментов применяется ограниченное число соединений марганца. Наибольшее значение имеют пигменты марганцовая голубая и марганцовая фиолетовая; некоторое значение имеет также марганцовая зеленая.

МАРГАНЦОВАЯ ГОЛУБАЯ

Состав, свойства и области применения

Марганцовая голубая окрашена в небесно-голубой цвет. По своему химическому составу она представляет двойную соль или изоморфную смесь манганата и сульфата бария. Содержание марганца в пигменте находится в пределах 2,5—3,5%, а сульфата бария 80—85%, что отвечает ~10—16 молям сульфата на 1 моль манганата бария.

Марганцовая голубая обладает высокой стойкостью к действию света и атмосферных влияний. Она устойчива также по отношению к щелочам, но сравнительно легко разлагается кислотами и водными растворами сульфатов, в частности сульфатом натрия. Концентрированная соляная кислота не разлагает марганцовую голубую ни на холоду, ни при нагревании.

Марганцовая голубая является лессирующим пигментом с низкой укрывистостью и интенсивностью и применяется преимущественно для производства художественных красок. В связи с устойчивостью к щелочам, она применяется также в небольшом количестве для окраски портланд-цемента.

Химические основы процесса

Марганцовая голубая была впервые получена при прокаливании смеси окиси марганца, нитрата бария и каолина или кремнезема. В дальнейшем были разработаны методы получения ее из смеси нитрата и сульфата бария с различными соединениями марганца — перекисью, карбонатом, перманганатом калия или натрия, манганатом бария. Ингредиенты смешиваются между собой, прокаливаются при температуре 650—750°, после чего прокаленная

масса обрабатывается концентрированной соляной кислотой для удаления непрореагировавших солей бария и марганца, промывается и сушится [26—28].

В литературе описано большое число рецептур для получения марганцовой голубой с различными соотношениями между реагентами. В качестве примера приведем некоторые из них (в вес. ч.):

№ 1

MnO_2	1
$BaSO_4$	15,5
$Ba(NO_3)_2$	26

№ 2

MnO_2	1
H_2SO_4	3,5
Na_2SO_3	2,7
Na_2SO_4	1,4
Na_2CO_3	2,5
$BaCl_2$	10,5
$Ba(NO_3)_2$	6,5

№ 3

$KMnO_4$	0,55
KOH	0,92
Na_2SO_3	0,22
$BaCl_2$	10,32
Na_2SO_4	5,5
$Ba(NO_3)_2$	3,5 (на 1 вес. ч. сухого осадка)

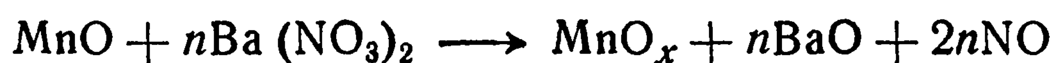
Молярные соотношения (примерные) между марганцем, сульфатом и нитратом бария 1:6:9 (№ 1), 1:4,5:2,5 (№ 2) и 1 : 12 : 25 (№ 3).

При работе по первой рецептуре ингредиенты смешивают в сухом виде (или в виде пасты) и прокаливают.

При работе по второй рецептуре вначале переводят перекись марганца в раствор обработкой сульфитом в кислой среде, а затем добавляют к нему поочередно растворы сульфата натрия, соды и хлорида бария. Полученный осадок карбоната марганца и сульфата бария промывают, фильтруют, смешивают с нитратом бария, высушивают и прокаливают.

При работе по третьей рецептуре вначале восстанавливают на холоду щелочной раствор перманганата сульфитом, а затем добавляют растворы хлорида бария и сульфата натрия. Выпавший осадок промывают, фильтруют, сушат, смешивают с нитратом бария и прокаливают.

Образование марганцовой голубой при прокаливании происходит в результате окисления окислов марганца низшей валентности (MnO, MnO_2) в окислы высшей валентности (MnO_x) под действием нитрата бария:



$$MnO + nBa(NO_3)_2 \longrightarrow MnO_x + nBaO + 2nNO$$

Нитрат бария при этом разлагается на окись бария и окись азота.

Окислы марганца высшей валентности обладают кислотными свойствами, вследствие чего вступают во взаимодействие с окисью бария с образованием бариевой соли марганцовой кислоты. Последняя соединяется с сульфатом бария в изоморфную смесь, которая и является пигментом.

Цвет и свойства марганцовой голубой очень сильно зависят от состава исходных реагентов, их соотношения и условий получения.

Наибольшее значение имеют температура прокаливания, соотношение между сульфатом бария и окислом марганца, количество нитрата бария и условия обработки прокаленной массы кислотой.

Прокаливание при недостаточно высокой температуре или в течение короткого времени приводит к получению плава, который под действием воды быстро зеленеет, а при обработке соляной кислотой полностью разлагается. Даже при температуре 650°, которая является низшей допустимой температурой прокаливания, происходит частичное разложение пигмента при промывке, в связи с чем заметно снижается его выход.

Ярким цветом и достаточной устойчивостью обладают лишь пигменты с низким содержанием марганца — примерно 2,5—3,5% Mn, что соответствует 1 молю Mn на 5—8 молей $BaSO_4$. Попытка повышения содержания марганца в пигменте путем увеличения количества его в шихте не дает положительного результата. Так, при сухом методе смешения шихты увеличение количества марганца от 2,2 до 4,4% по отношению к $BaSO_4$ приводит к некоторому потемнению цвета пигмента, но выход его уменьшается. При дальнейшем увеличении количества марганца до 6,6% происходит сильное разложение прокаленной массы при промывке, причем цвет пигмента становится даже светлее.

Нитрат бария должен быть взят с большим избытком, так как только при этом удается получать пигменты хорошего цвета. Попытка заменить нитрат бария смесью гидрата окиси бария и окислителей ($NaNO_3$, $KClO_3$) не привела к положительным результатам.

Удаление из прокаленной массы непрореагировавших окиси бария и соединений марганца возможно лишь при помощи концентрированной соляной кислоты. Отмывка водой не удается, так как окраска пигмента при этом полностью разрушается и он приобретает коричневато-зеленый цвет. Другие кислоты для этих целей непригодны, так как вызывают разложение пигмента.

Обработка может производиться как концентрированной соляной кислотой, так и разбавленной в отношении 1 : 1. Количество кислоты не имеет существенного значения, так же как и ее температура. Большей частью производят обработку при комнатной температуре, иногда при нагреве.

Рецептура получения марганцовой голубой и условия ее образования были установлены главным образом на основе экспериментальных данных. Химические процессы, происходящие при этом, не были изучены в должной степени, вследствие чего многие вопросы до настоящего времени оставались невыясненными. Так, неясными были причины окраски пигмента в синий цвет, не свойственный соединениям марганца, причины получения устойчивого пигмента хорошего цвета лишь при условии низкого содержания в нем марганца, причины необходимости обработки прокаленной шихты концентрированной соляной кислотой и т. д.

В настоящее время представляется возможным внести определенную ясность в вопрос об образовании марганцовой голубой, используя для этого данные по пятивалентным соединениям марганца, полученные в последние годы.

Оже [29] еще в 1910 г. описал соединение сине-зеленого цвета, которое он получил при нагревании перманганата калия с едким кали. Позднее подобное соединение было получено другими исследователями путем сплавления перманганата с едким кали, поташем или восстановления его водородом в щелочной среде. Все эти исследователи рассматривали получаемое соединение как смесь четырех- и шестивалентного марганца состава $3Na_2O \cdot MnO_2 \cdot MnO_3$. Недавно было показано, что в действительности марганец здесь находится в пятивалентной форме. Таким образом, соединение это должно быть представлено формулой Na_3MnO_4 или $MnO(ONa)_3$ [30].

Было установлено, что соединения пятивалентного марганца образуются лишь в щелочной среде, причем из сильно щелочной среды натриевая соль кристаллизуется с 10 молекулами воды в виде светло-синего осадка состава $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$; структура кристаллов — гексагональная, форма — иглы и призмы. Было предложено именовать эти соединения, так же как и соединения шестивалентного марганца, *манганатами*, но с обозначением валентности, т. е. пятивалентный манганат, или манганат V, и шестивалентный манганат, или манганат VI.

Пятивалентный манганат натрия может быть получен различными методами: а) восстановлением перманганата в щелочной среде (лучше в расплаве); б) взаимодействием перекиси марганца и перманганата в щелочном расплаве при 320°; в) взаимодействием шестивалентного манганата и перманганата в щелочной среде при температуре 0—15°; г) окислением окиси или перекиси марганца (или их солей) в щелочном расплаве нитратом калия или воздухом.

Пятивалентный манганат натрия стоек при высокой температуре; при обыкновенной температуре он стоек лишь в воздухе, свободном от влаги и двуокиси углерода. В водных растворах пятивалентный манганат устойчив лишь в присутствии сильных щелочей. В нейтральных, слабощелочных или кислых растворах он легко разлагается на соединения другой валентности: трех- и семивалентного марганца в кислых растворах, четырех- и шестивалентного — в нейтральных и слабощелочных растворах.

Оказалось, однако, что устойчивость пятивалентного манганата натрия может быть сильно повышена путем совместного осаждения его с некоторыми солями, с которыми он образует изоморфные смеси, — с фосфатом, арсенатом и вольфраматом натрия.

Эти смеси, особенно при малом содержании марганца, устойчивы в растворах даже в отсутствие щелочей и превосходят в этом отношении шестивалентные манганаты. Такие соединения

получаются, например, при смешении 1 моля $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$ с 0,01 моля $Mn(CH_3COO)_2$ и прокаливании полученной смеси после ее высушивания при 750—800°. Изоморфные смеси получаются также с фосфатом кальция $Ca_3(PO_4)_2$; образующиеся при этом соединения не растворяются в воде и не разлагаются ею.

Полученные данные позволяют внести ясность в химизм процесса образования марганцовой голубой и объяснить влияние отдельных факторов на ход этого процесса [31].

Синий цвет пигмента обусловлен тем, что марганец в нем находится в пятивалентной форме — в виде манганата бария состава $Mn_2O_5 \cdot nBaO$.

В свободном состоянии манганат бария неустойчив к действию воды, кислот и слабых щелочей, в связи с чем в качестве пигмента можно применять лишь его изоморфную смесь с сульфатом бария.

В изоморфной смеси манганат бария, по-видимому, находится в виде соединения $Mn_2O_5 \cdot 3BaO$, которое может быть представлено как $Ba_3Mn_2O_8$ или $Ba_3(MnO_4)_2$, а количество сульфата бария колеблется в пределах 10—16 молей на 1 моль манганата, т. е. состав смеси можно изобразить формулой $Ba_3(MnO_4)_2 \cdot 10—16\,BaSO_4$. Состав пигмента с наилучшими свойствами (содержание Mn в нем составляет 3,5%) отвечает формуле $Ba_3(MnO_4)_2 \cdot 11BaSO_4$. *

Образование устойчивой изоморфной смеси происходит весьма трудно и лишь при преобладающем количестве сульфата бария. При этом необходимо, по-видимому, чтобы манганат бария был получен в виде соединения определенного состава $Mn_2O_5 \cdot 3BaO$. В случае несоблюдения этих условий, что, очевидно, имеет место при повышенном содержании соединений марганца в шихте, при малой реакционной способности ингредиентов шихты и недостаточно высокой температуре прокаливания, получаются неустойчивые, легко разлагаемые пигменты.

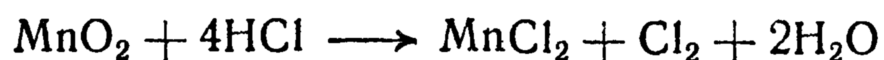
Избыток нитрата бария в шихте требуется ввиду медленного образования изоморфной смеси и необходимости сохранения окислительной среды в течение всего времени прокаливания.

Особенности реакции получения марганцовой голубой приводят к тому, что при прокаливании образуется, помимо пигмента, значительное количество примесей в виде окиси бария, перекиси марганца, свободного пятивалентного манганата бария, а возможно и шестивалентного манганата бария. Удаление этих примесей возможно лишь путем обработки прокаленной массы концентрирован-

---

* В настоящее время марганцовая голубая рассматривается как смесь манганата, сульфата и окиси бария состава $BaMnO_4 \cdot nBaO \cdot mBaSO_4$ [27, 28]. Предположение о наличии в пигменте окиси бария исходит из неверного представления о составе манганата бария как $BaMnO_4$, в связи с чем избыток бария по отношению к марганцу приписывается окиси бария. В действительности состав $BaMnO_4$ относится к Mn (VI), а не к Mn (V). Помимо того, трудно предположить наличие свободной окиси бария в пигменте, обработанном концентрированной соляной кислотой.

ной соляной кислотой, которая не разлагает пигмент, но легко растворяет перекись и высшие окислы марганца с выделением хлора:



$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Устойчивость марганцовой голубой к концентрированной соляной кислоте, возможно, объясняется восстановительными способностями последней, ввиду чего не происходит разрушения пигмента, поскольку оно связано с образованием соединений марганца высшей валентности — шесть и семь. По этой же причине промывку пигмента после обработки кислотой производят с добавлением восстановителей — нитрита натрия, сульфита натрия или щавелевой кислоты.

Технологический процесс

Технологический процесс получения марганцовой голубой состоит из следующих операций:

1) приготовление шихты;
2) прокаливание шихты и ее размол;
3) обработка прокаленной массы соляной кислотой;
4) промывка пигмента, фильтрация и сушка.

Рассмотрим для примера способ изготовления марганцовой голубой по рецептуре № 1 (стр. 579).

Ингредиенты смешивают в сухом виде в шаровой мельнице или в виде пасты в смесителе. Полученную смесь загружают в жароупорные противни (обычно из нихромовой стали) и прокаливают в муфельной печи при 750—800° в течение 2—3 час. О конце реакции судят по цвету прокаленной массы. При недостаточно высокой температуре прокаливания цвет массы темный, при слишком высокой приобретает зеленый оттенок. После прокаливания шихту вынимают из печи, дают остыть, выгружают из противней, измельчают и загружают в бак для обработки соляной кислотой. Выгрузка шихты связана с определенными трудностями, так как она часто приваривается к противню. Цвет прокаленной шихты — зеленовато-голубой.

Обработка соляной кислотой производится в чугунном эмалированном баке, снабженном мешалкой и вентиляционной трубой для удаления хлора.

Измельченный плав загружают в бак, заливают соляную кислоту концентрации 18—30% в количестве, равном примерно весу плава, и перемешивают без нагрева в течение 4—5 час.; при этом происходит обильное выделение хлора, который обычно улавливается раствором щелочи. Затем оставляют массу в спокойном состоянии на 15—20 час. для отстаивания пигмента и продолжения выщелачивания примесей соляной кислотой.

После этого сливают осветлившуюся часть и промывают осадок водой с добавлением восстанавливающих веществ — нитрита натрия и щавелевой кислоты. Например, промывают 2 раза водой

с добавлением к ней 3% (от веса шихты) $NaNO_2$, затем 2 раза с добавлением 0,5% щавелевой кислоты и, наконец, 1 раз с добавлением 0,1% щавелевой кислоты до исчезновения ионов хлора в промывной воде (допускаются только следы). Суспензию пигмента после первых промывок можно стабилизировать не только введением восстановителей, но и нейтрализацией щелочами, например гидратом окиси бария.

Существуют и другие методы получения марганцовой голубой, например путем смешения густой пасты перманганата калия, нитрата бария, сульфата бария и гидрата окиси бария в следующих соотношениях (в вес. ч.):

Перманганат калия $KMnO_4$	100
Гидрат окиси бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	250
Нитрат бария $Ba(NO_3)_2$	500
Сульфат бария $BaSO_4$	900

Вместо сульфата и нитрата бария применяют смесь азотной и серной кислот, взятых в эквивалентном количестве (241 *кг* 100% HNO_3 и 379 *кг* 100% H_2SO_4), и добавляют к ней расчетное количество карбоната бария.

Метод получения пигмента заключается в следующем. В бак из кислотостойкого материала (обычно из нихромовой стали) с мешалкой, способной к размешиванию густых паст, загружают сна-

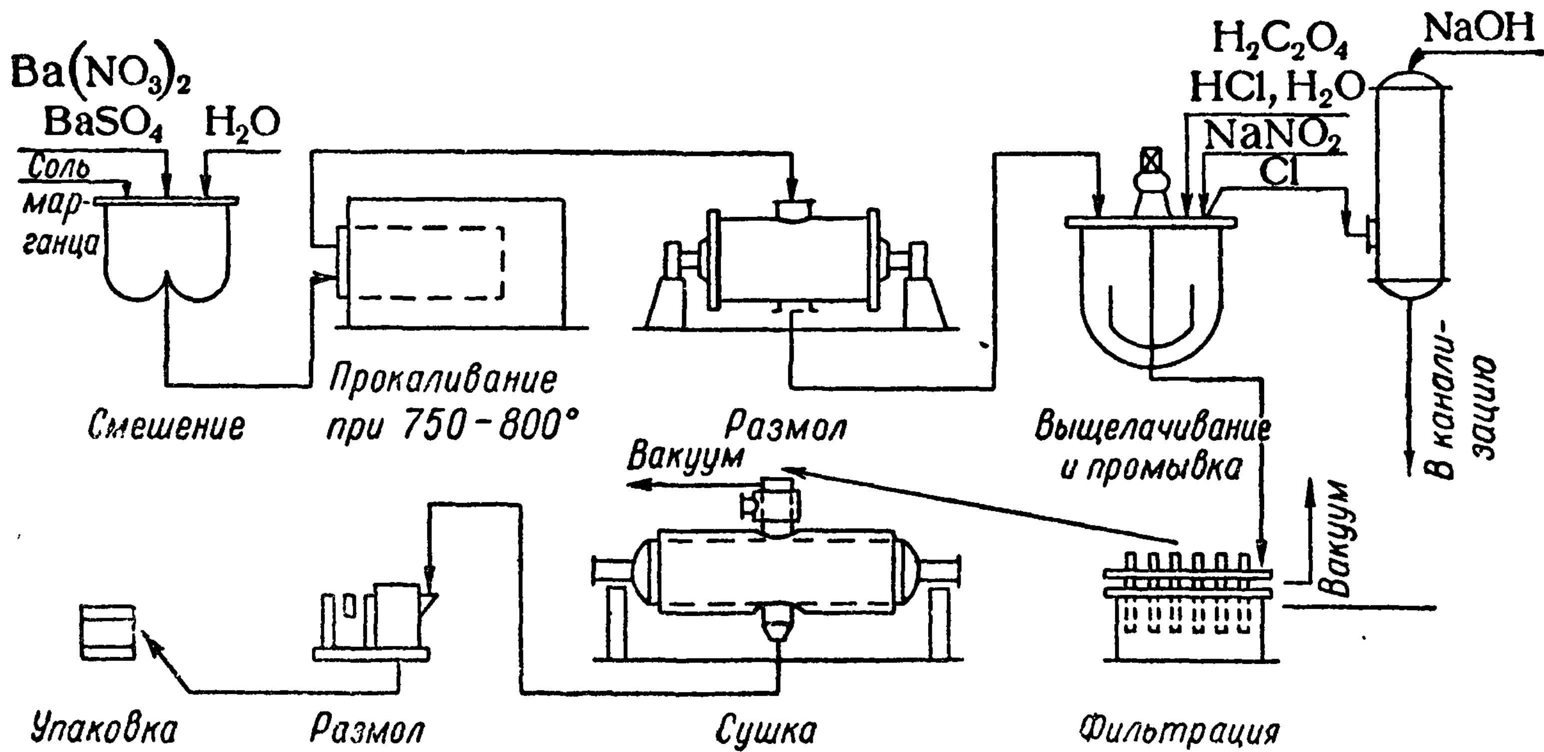


Рис. 166. Схема получения марганцовой голубой.

чала смесь кислот, а затем постепенно, с соблюдением необходимых предосторожностей, карбонат бария. После нейтрализации кислоты добавляют в виде сухих порошков гидрат окиси бария и перманганат калия и размешивают пастообразную массу в течение нескольких часов до полного растворения перманганата и перехода окраски из фиолетовой в синюю.

Полученную щелочную шихту помещают в жароупорные противни, выдерживают ее в течение определенного времени (до 2

дней) для более полного смешения реагентов и прокаливают в муфельной печи при 700—800°. Прокаленную массу обрабатывают кислотой, промывают и сушат в описанных выше условиях.

Расход сырья для производства 1 *т* пигмента (в *т*):

Перекись марганца	0,071
Сульфат бария	1,100
Нитрат бария	1,863
Соляная кислота (27,5%)	0,703
Шавелевая кислота	0,083
Нитрат натрия	0,143

На рис. 166 приведена технологическая схема получения марганцовой голубой.

Марганцовая голубая должна удовлетворять следующим техническим требованиям:

Содержание водорастворимых солей в %, не более	1,0
ионов Cl^-, не более	0,05
ионов NO_2^- и NO_3^-	Отсутствие
Реакция водной вытяжки	Нейтральная
Остаток на сите с 10 000 *отв/см²* в %, не более	0,5
Содержание влаги в %, не более	0,2
Цвет	По эталону

МАРГАНЦОВАЯ ФИОЛЕТОВАЯ

Марганцовая фиолетовая представляет собой двойную соль фосфатов марганца и аммония. Содержание отдельных составных частей в пигменте примерно следующее: 23,4% P, 23,2% Mn, 6,4% NH_3, что отвечает составу $MnPO_4 \cdot NH_4H_2PO_4$ [32].

Этот пигмент обладает красивым красно-фиолетовым цветом и отличается очень высокой светостойкостью. Даже тонкая акварельная накраска не испытывает никаких изменений при облучении в течение 12 месяцев.

Марганцовая фиолетовая является прозрачным лессирующим пигментом и применяется исключительно для производства художественных красок.

Получается этот пигмент путем прокаливания солей марганца, фосфорной кислоты и аммония при 300—320°. При более низкой температуре плав содержит непрореагировавшие вещества, в том числе черно-коричневую окись марганца. При более высокой температуре (350—400°) происходит разложение двойной соли, улетучивание аммиака и образование белого осадка — фосфата марганца.

Ниже в качестве примера приведена рецептура получения марганцовой фиолетовой путем прокаливания смеси перманганата калия и однозамещенного фосфата аммония (в вес. ч.):

Фосфат аммония $NH_4H_2PO_4$	80
Перманганат калия $KMnO_4$	20

Массу помещают в медный или чугунный эмалированный котел с электрообогревом или обогревом с помощью масляной бани. Вначале массу выдерживают при температуре ~150°; при этом происходит довольно сильное вспучивание и выделение аммиака. Затем температуру постепенно (в течение 1 часа) повышают до 300—320° и выдерживают массу еще 1 час. При температуре выше 200° вспучившаяся масса покрывается фиолетовой коркой и постепенно твердеет, превращаясь в ноздреватый плав однородного черно-фиолетового цвета. При температуре 250—300° выделение аммиака почти полностью прекращается.

После прокаливания массу промывают и сушат при температуре 60°. Выход пигмента составляет примерно 25% от веса загружаемых ингредиентов.

Реакция, происходящая при образовании пигмента, может быть представлена следующим уравнением:



$$KMnO_4 + 2NH_4H_2PO_4 \longrightarrow MnPO_4 \cdot NH_4H_2PO_4 + KOH + NH_3 + H_2O + O_2$$

Марганцовую фиолетовую можно также получить путем смешения фосфорной кислоты, фосфата аммония и перекиси марганца в следующих соотношениях (в вес. ч.):

Перекись марганца MnO_2	100
Фосфат аммония $NH_4H_2PO_4$	374
Фосфорная кислота H_3PO_4	125

В котел загружают сиропообразную фосфорную кислоту, нагревают ее до 150°, добавляют обезвоженный фосфат аммония и затем постепенно, при постоянном размешивании, перекись марганца. Размешивание продолжают до полного растворения перекиси марганца, повышают температуру расплава до 320° и выдерживают при этой температуре 1 час. Прокаленную массу промывают и сушат в описанных выше условиях. Выход пигмента составляет примерно 190 *кг*.

МАРГАНЦОВАЯ ЗЕЛЕНАЯ

Марганцовая зеленая представляет собой основной шестивалентный манганат бария состава $BaMnO_4 \cdot nBa(OH)_2$ с значением n от 1 до 2,5. Она окрашена в насыщенный темно-зеленый цвет и обладает довольно высокими малярно-техническими свойствами: ее укрывистость составляет ~30—35 *г/м²*, интенсивность соответствует ~60% от интенсивности свинцовой зелени, маслоемкость 12—16, высыхание от пыли 12—15 час.; под микроскопом ее частицы имеют вид шестигранных прозрачных кристаллов.

Марганцовая зеленая обладает довольно хорошей устойчивостью по отношению к щелочам, но легко разрушается под действием даже слабых кислот, например угольной. Разрушение пигмента под действием последней может быть объяснено тем, что

двуокись углерода переводит гидрат окиси бария в карбонат по реакции:



$$BaMnO_4 \cdot nBa(OH)_2 + nCO_2 \longrightarrow nBaCO_3 + nH_2O + BaMnO_4$$

Освобождающийся манганат бария непрочен и легко разрушается.

Из-за своей чувствительности к действию двуокиси углерода марганцовая зеленая проявляет склонность к разложению даже при хранении в комнатных условиях. Это проявляется как в пигментах, которые уже через 5—6 месяцев приобретают бурую окраску, так и в масляных накрасках, которые покрываются бурым налетом.

В атмосферных условиях полное разрушение поверхностного слоя накраски, т. е. переход его в темно-бурый цвет, наступает через 1—3 месяца в зависимости от состава пигмента, т. е. от соотношения между $BaMnO_4$ и $Ba(OH)_2$; наибольшей стойкостью обладают пигменты с содержанием 2,0—2,5 моля $Ba(OH)_2$ на 1 моль $BaMnO_4$. Следует отметить, что увеличение количества $Ba(OH)_2$ в пигменте от 1 до 2,5 моля влияет лишь на его устойчивость, но не на цвет.

Пигмент обладает щелочной реакцией и при растирании с олифой слегка густеет. Его масляные накраски могут сохраняться без цементации в течение длительного времени.

Марганцовая зеленая получается путем прокаливания смеси карбоната марганца или перекиси марганца с нитратом бария или со смесью гидрата окиси бария и окислителей. Соотношение между реагентами берется из расчета получения пигмента необходимого состава.

Ниже в качестве примера приведена одна из рецептур для получения пигмента (в вес. ч.):

Перекись марганца MnO_2	1,00
Гидрат окиси бария $Ba(OH)_2$	5,00
Нитрат натрия $NaNO_3$	0,03

Ингредиенты смешивают и прокаливают шихту в противнях при 650—750° в течение 1,5—3,0 час.; при этом масса вначале вспучивается, а затем расплавляется. Прокаленную массу охлаждают, выгружают из противней, промывают 2—3 раза теплой водой и сушат. Промывка до полного удаления растворимых солей невозможна, так как при этом происходит разрушение пигмента [33].

Глава XXIV

ЖЕЛЕЗНАЯ ЛАЗУРЬ

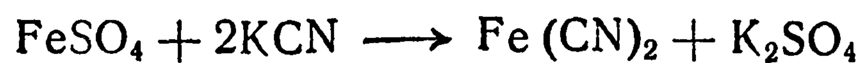
Железная лазурь была открыта случайно алхимиком Дисбахом в 1704 г. Обрабатывая водную вытяжку кошенили железным купоросом, квасцами и едким кали, он вместо ожидаемого красного красителя получил синий пигмент. Примененное им едкое кали было уже ранее использовано для очистки масла, полученного при сухой перегонке костей, поэтому и в дальнейшем для синтеза синего пигмента Дисбах употреблял только едкое кали, предварительно использованное для очистки такого масла. Новый пигмент сразу нашел широкое применение как заменитель дорогостоящего естественного ультрамарина.

Первое сообщение о железной лазури было сделано в 1710 г., но оно не содержало данных о способе ее производства. Способ получения железной лазури был опубликован лишь в 1724 г. Он заключался в прокаливании бычьей крови с поташом и осаждении подкисленной водной вытяжки этого плава железным купоросом и квасцами. Позже было установлено, что вместо крови можно применять другие вещества животного происхождения — рог, когти, волос, кожу и др.

В 1752 г. железная лазурь была разложена щелочью, и таким образом впервые была получена кровяная соль.

В дальнейшем изучением железной лазури занимался ряд выдающихся исследователей. Их работы привели к важнейшим открытиям: синильной кислоты, цианидов, железосинеродистых и железистосинеродистых соединений. В результате этих исследований оказалось возможным объяснить процессы, протекающие при образовании пигмента.

При прокаливании азотсодержащих животных отходов с едким кали образуется цианистый калий KCN, который, взаимодействуя с железным купоросом, дает железистосинеродистый калий $K_4Fe(CN)_6$:



$$FeSO_4 + 2KCN \longrightarrow Fe(CN)_2 + K_2SO_4$$



$$Fe(CN)_2 + 4KCN \longrightarrow K_4Fe(CN)_6$$

При взаимодействии последнего с солью окиси железа получается железная соль железистосинеродистой кислоты — железная лазурь:



$$4FeCl_3 + 3K_4Fe(CN)_6 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

Во второй половине XIX в. способ изготовления железной лазури был видоизменен: ее стали получать взаимодействием железистосинеродистого калия с солью не окиси, а закиси железа. Выпадающий при этом белый осадок затем окисляется в кислой среде различными окислителями. Техническая разработка этого способа принадлежит Милори. Получаемый пигмент отличается более чистым цветом и более высокой интенсивностью; поэтому в настоящее время применяют преимущественно именно этот метод.

Железные лазури, в зависимости от метода их изготовления, различаются и по названию и по составу. Лазури, полученные взаимодействием соли окиси железа с железистосинеродистой солью, называют *берлинской лазурью* $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Лазури, образовавшиеся при взаимодействии соли закиси железа с железистосинеродистой солью с последующим окислением выпавшего осадка, являются соединениями более сложного состава и известны под различными названиями: *милори, стальная синяя, парижская синяя, бронзовая синяя, небронзящая лазурь* и др.

Состав, свойства и области применения

По химическому составу техническая железная лазурь является не индивидуальным соединением $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$, а сложной смесью этого соединения с $K_4Fe(CN)_6$ или $K_3Fe(CN)_6$ и водой. В общем виде состав железной лазури может быть представлен формулой $K_xFe_y[Fe(CN)_6]_z \cdot nH_2O$, причем вода находится преимущественно в адсорбированном виде. Железную лазурь, не содержащую воды, получить не удается. Попытки изготовления безводной лазури взаимодействием растворов безводных $FeCl_3$ и $K_4Fe(CN)_6$ в абсолютном спирте привели к тому, что место воды в лазури занял спирт. Вместо калия в состав железной лазури может входить и другой щелочной металл — Na, Cl, Rb или группа NH_4. Однако техническое значение приобрели только железные лазури, содержащие калий, а в последние годы — и аммоний.

По данным Рискина и Меделяновской [34], содержание отдельных составных частей в технической железной лазури может колебаться в следующих пределах: 4—10% K, 56—68% группы $Fe(CN)_6$, 19—22% Fe, находящегося вне радикала, и 3—17% H_2O. Цвет железной лазури может колебаться от темно-синего до светло-синего и даже голубого, оттенок от зеленоватого до красновато-фиолетового, а способность к бронзированию от очень сильной до почти незаметной. В связи с этим можно получить большое количество сортов железной лазури, различающихся по цвету, оттенку и способности к бронзированию.

Цвет железной лазури находится в определенной зависимости от ее состава: чем больше в ней калия и одновременно группы $Fe(CN)_6$ и чем меньше воды, тем цвет ее светлее. В табл. 84

приведен в качестве примера состав нескольких сортов лазури различного цвета [34].

При замене калия натрием получается пигмент тусклого цвета с малой интенсивностью, а при замене калия аммонийной группой NH_4 частично пропадает красный бронзовый оттенок.

Следует, однако, отметить, что оттенок железной лазури и способность ее к бронзированию зависят не только от состава, но и от физического состояния частиц — их дисперсности и микроструктуры.

ТАБЛИЦА 84

Сорт железной лазури	Химический состав, %			
	K	$Fe(CN)_6$	вода, удаляемая	
			при 60°	при 120°
Темная	4,04	56,8	4,87	11,87
Светлая . . .	8,95	60,3	1,95	4,34
Голубая . . .	10,00	67,3	1,35	2,52

На практике обычно ограничиваются выпуском 5—6 сортов железной лазури: темной, светлой, сильно бронзящей, небронзящей, с зеленоватым и красноватым оттенком. Для примера в табл. 85 приведен состав некоторых лазурей.

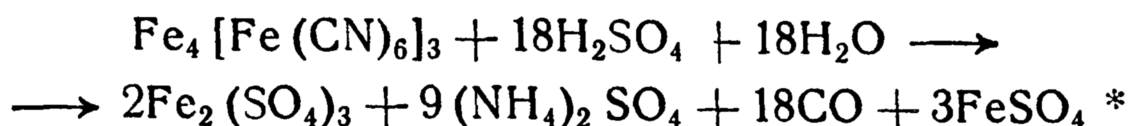
ТАБЛИЦА 85

Сорт железной лазури	Содержание экстрарадикального железа, %	Содержание цианистого железа, %	Интенсивность, % от эталона	Структура
Темно-синяя	21,2	57,4	65	Очень жесткая
Темная красноватая . .	20,02	62,9	100	Жесткая
Темная с бронзовым оттенком	19,90	61,0	146	Очень мягкая
Светлая I	21,0	60,09	150	» »
Светлая II	20,2	62,7	175	Мягкая
Светлая III	20,3	62,6	160	»

Железная лазурь является кристаллическим соединением кубической системы. Атомы двух- и трехвалентного железа расположены попеременно по углам куба, группы CN лежат вдоль ребер, а атомы щелочных металлов находятся в центре последовательных кубов. Длина ребра куба элементарной ячейки $a = 5,1$ Å, а для кристаллической решетки, содержащей две ячейки, $a = 10,2$ Å. Уд. вес железной лазури 1,79—1,92 [35]. Она отличается очень высокой дисперсностью — размер частиц не превосходит 0,1—0,2 μ.

Железная лазурь (главным образом темные сорта) весьма гигроскопична. Вода, спирт, эфир и кислоты, даже минеральные, на

нее не действуют. Крепкая серная кислота разрушает ее, особенно при температуре кипения:



$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 18H_2SO_4 + 18H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 9(NH_4)_2SO_4 + 18CO + 3FeSO_4 \; *$$

Крепкая соляная кислота, особенно в присутствии многоатомных спиртов, переводит железную лазурь в раствор; при разбавлении этого раствора лазурь вновь выпадает в осадок.

Щелочи, даже самые слабые, разлагают лазурь на гидрат окиси железа и железистосинеродистую соль.

В последнее время разработаны методы получения *щелочеустойчивых лазурей*, обладающих определенной стойкостью по отношению к слабым и разбавленным щелочам.

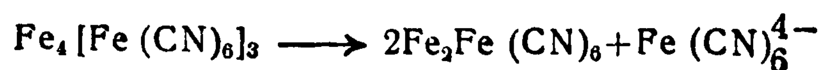
Железная лазурь обладает укрывистостью 10—20 *г/м²*, маслоемкостью 40—58 и очень большой интенсивностью, причем ее интенсивность тем больше, чем светлее лазурь. Она обладает также довольно высокой светопрочностью, причем обычно считают, что чем больше содержание щелочного металла, тем выше прочность к действию света. Однако в смеси с цинковыми белилами железная лазурь при облучении во влажной атмосфере заметно выцветает и изменяет свой оттенок от синего к зеленому; эти изменения особенно значительны в нитролаковых накрасках и менее интенсивны в масляных. В определенной степени эти изменения обратимы. **

К действию высоких температур железная лазурь неустойчива. До 170—180° она не изменяется, но из нее постепенно улетучивается вода (определенное количество при каждой температуре). Интересно отметить, что полное обезвоживание не наступает при 170—180° даже при длительном нагревании. При 200—280° лазурь разлагается — сгорает с образованием аммиака, синильной кислоты и окиси железа; при этом происходит полное удаление адсорбированной воды. При 200° разложение лазури происходит медленно и неполно, а при 280° — почти мгновенно.

---

* На этой реакции основан один из аналитических методов определения общего содержания железа в лазури. По другому методу железную лазурь разрушают прокаливанием, а затем выщелачивают железо соляной кислотой.

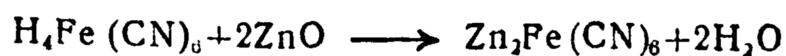
** Выцветание железной лазури в присутствии цинковых белил не связано с основностью ZnO. Его приписывают фотохимическому действию света, под влиянием которого лазурь восстанавливается до белого теста и железистосинеродистой кислоты (с выделением кислорода); последняя реагирует с окисью цинка с образованием белого ферроцианида цинка:



$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \longrightarrow 2Fe_2Fe(CN)_6 + Fe(CN)_6^{4-}$$

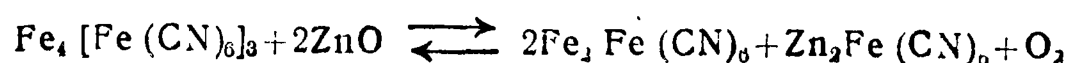


$$Fe(CN)_6^{4-} + 2H_2O \longrightarrow H_4Fe(CN)_6 + O_2$$



$$H_4Fe(CN)_6 + 2ZnO \longrightarrow Zn_2Fe(CN)_6 + 2H_2O$$

или суммарно:



$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 2ZnO \rightleftarrows 2Fe_2Fe(CN)_6 + Zn_2Fe(CN)_6 + O_2$$

Горение железной лазури после начального периода протекает без дополнительного нагрева, в связи с чем при каком-либо местном перегреве может происходить разложение значительного количества ее без подвода тепла извне. Такие явления иногда имеют место в производственных условиях при сушке или размоле и не совсем правильно трактуются как самовозгорание. Горение лазури происходит без выделения пламени, в связи с чем оно обнаруживается с трудом. Внешние признаки горения — повышение температуры, потемнение массы и выделение продуктов с характерным запахом (аммиак, синильная кислота).

В масляных накрасках чувствительность железной лазури к нагреву еще более сильна: при 150° довольно быстро происходит резкое изменение основного тона в зеленый, а при более длительном нагреве пленка становится коричневой и хрупкой; при 200° пленка через короткое время становится черной и хрупкой. Однако эти изменения вызываются, в основном, потемнением связующего, а не пигмента. Интересно отметить, что в нитролаковом связующем цвет пленки сохраняется почти без изменения при нагреве до 150—160°.

Железная лазурь проявляет склонность к образованию коллоидных растворов при обработке ее водными растворами щавелевой и винной кислот, виннокислого аммония и железистосинеродистых солей; при этом образуется так называемая *растворимая лазурь*. Такие же растворы получаются, если растереть лазурь с масляными кислотами и затем обработать эту пасту эфиром или хлороформом. Способность лазури образовывать коллоидные растворы связана с ее высокой дисперсностью.

Необходимо отметить, что по большинству своих свойств (сильная интенсивность, сложность состава, способность давать коллоидные растворы) железная лазурь отличается от большинства минеральных пигментов и приближается к органическим красителям.

Железную лазурь применяют в больших количествах в производстве нитрокрасок, масляных и полиграфических красок.

Для полиграфических красок особенно ценятся сорта железной лазури, обладающие большим глянцем и красноватым оттенком, т. е. бронзящие. В производстве масляных красок и нитрокрасок, наоборот, наибольшее значение имеют сорта, не обладающие бронзирующим оттенком, сообщающим накраске неприятный красный оттенок. В последние годы для масляных красок и нитрокрасок получил применение новый сорт железной лазури — так называемая *небронзящая лазурь*.

При приготовлении тертых красок следует учитывать, что темные сорта железной лазури очень тверды и трудно поддаются перетиру. Светлые сорта лазури легче растираются со связующим.

Значительные количества железной лазури применяют для получения зеленей, смешивая ее со свинцовыми или цинковыми кронами.

Химические основы процесса

При взаимодействии железистосинеродистого и железосинеродистого калия с солями железа реакция протекает следующим образом.

Железистосинеродистый калий с избытком соли окиси железа дает нерастворимую берлинскую лазурь:



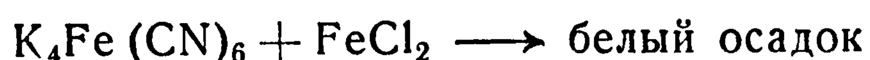
$$3K_4Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 \longrightarrow 12KCl + Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

При недостаточном количестве соли окиси железа образуется растворимая берлинская лазурь:



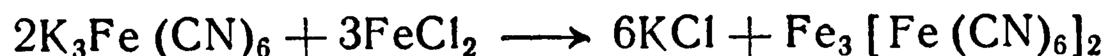
$$K_4Fe(CN)_6 + FeCl_3 \longrightarrow KFeFe(CN)_6 + 3KCl$$

С солью закиси железа выпадает белый осадок непостоянного состава:



$$K_4Fe(CN)_6 + FeCl_2 \longrightarrow \text{белый осадок}$$

Железосинеродистый калий с избытком соли закиси железа дает нерастворимую турнбулеву синь:



$$2K_3Fe(CN)_6 + 3FeCl_2 \longrightarrow 6KCl + Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

При недостаточном количестве соли закиси железа получается растворимая турнбулева синь

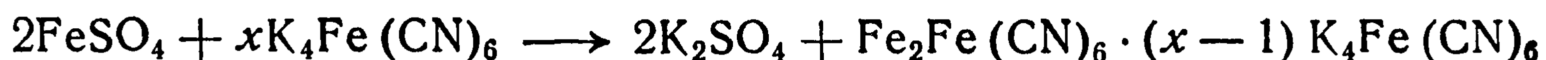


$$K_3Fe(CN)_6 + FeCl_2 \longrightarrow KFeFe(CN)_6 + 2KCl$$

а с солью окиси железа — темно-коричневый раствор.

В XVIII и XIX вв. в качестве синего пигмента применяли нерастворимую берлинскую лазурь, а иногда и турнбулеву синь. Эти пигменты обладают тусклым цветом, слабой интенсивностью и недостаточной светостойкостью; поэтому в настоящее время железную лазурь для технических целей получают исключительно взаимодействием соли закиси железа с железистосинеродистым калием с последующим окислением образующегося белого осадка в кислой среде.

Процессы, происходящие при образовании железной лазури по этому способу, еще не вполне изучены. Схематично их можно представить следующим образом. При взаимодействии растворов соли закиси железа с железистосинеродистым калием выпадает белый осадок, который в технике называют *белым тестом*. Белое тесто представляет собой двойную соль железистосинеродистых солей железа и щелочного металла; ее образование происходит по следующей схеме:



$$2FeSO_4 + xK_4Fe(CN)_6 \longrightarrow 2K_2SO_4 + Fe_2Fe(CN)_6 \cdot (x-1)\,K_4Fe(CN)_6$$

Чистая железистосинеродистая соль закиси железа получается при взаимодействии хлористого железа с железистосинеродистой кислотой:



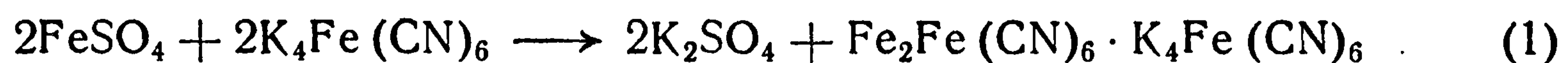
$$2FeCl_2 + H_4Fe(CN)_6 \longrightarrow Fe_2Fe(CN)_6 + 4HCl$$

или при кипячении водного раствора $K_4Fe(CN)_6$ с слабой кислотой.

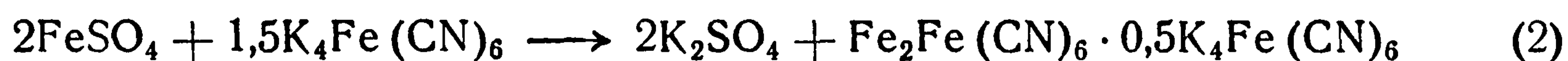
Следует отметить, что тяжелые металлы редко образуют нормальные соли железистосинеродистой кислоты состава $\overset{II}{M}_2Fe(CN)_6$. Такие соли удается получить при взаимодействии солей тяжелых металлов с $H_4Fe(CN)_6$, $Li_4Fe(CN)_6$ и отчасти с $Na_4Fe(CN)_6$. С $K_4Fe(CN)_6$ обычно образуются соединения, содержащие калий, количество которого может колебаться и часто не отвечает простым стехиометрическим отношениям. У рубидия и цезия склонность к проникновению в решетку железистосинеродистой соли тяжелого металла выражена в еще большей степени.

По поводу состава белого теста мнения различных исследователей расходятся. Его изображали формулами $4KCN \cdot 2Fe(CN)_2$; $2KCN \cdot 5Fe(CN)_2$; $K_9Fe(OH)[Fe(CN)_6]_3$ и т. д. [36]. Вероятнее всего, оно представляет собой вещество состава $Fe_2Fe(CN)_6 \cdot K_4Fe(CN)_6$ или $Fe_2Fe(CN)_6 \cdot 0{,}5K_4Fe(CN)_6$ или смесь этих соединений [37].

Реакция образования белого теста может быть представлена одним из двух уравнений:



$$2FeSO_4 + 2K_4Fe(CN)_6 \longrightarrow 2K_2SO_4 + Fe_2Fe(CN)_6 \cdot K_4Fe(CN)_6 \qquad (1)$$



$$2FeSO_4 + 1{,}5K_4Fe(CN)_6 \longrightarrow 2K_2SO_4 + Fe_2Fe(CN)_6 \cdot 0{,}5K_4Fe(CN)_6 \qquad (2)$$

Состав белого теста, т. е. соотношение между количествами $Fe_2Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$, зависит, следовательно, от соотношения между количествами исходных веществ, а также от температуры, при которой оно осаждается; при этом чем выше температура, тем больше содержится в белом тесте калия и меньше железа.

По данным Рискина и Меделяновской [34], в случае осаждения белого теста при 20° получается продукт, состав которого может быть приближенно изображен формулой $Fe_2Fe(CN)_6 \cdot 0{,}5K_4Fe(CN)_6$; при 100° получается продукт примерного состава $Fe_2Fe(CN)_6 \cdot K_4Fe(CN)_6$. Этот вывод может быть сделан на том основании, что для реакции с железистосинеродистым калием при 20° требуется 86% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, а при 100° — 68% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ от веса $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

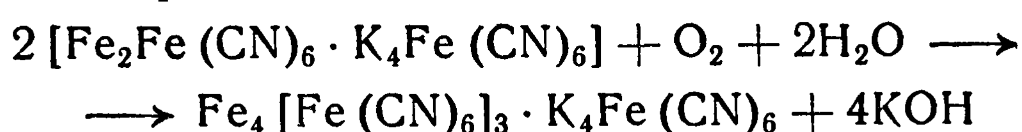
Кроме калия, железа и группы $Fe(CN)_6$, белое тесто содержит еще значительное количество адсорбированной воды. Следует отметить, что белое тесто чрезвычайно легко окисляется на воздухе, и поэтому изучение его состава крайне затруднительно.

К действию кислот и щелочей белое тесто относится так же, как и железная лазурь, т. е. щелочи его разлагают, разбавленные кислоты не действуют, а концентрированные при кипячении разрушают.

Второй стадией получения железной лазури является окисление белого теста. В качестве окислителей обычно применяют бертолетову соль или хромпик, причем бертолетова соль окисляет бе-

лое тесто полностью и быстро при 50—60°, а хромпик даже при 20°. При окислении хромпиком получается лазурь несколько более светлого оттенка. Иногда белое тесто окисляют, продувая воздух через подкисленную суспензию, но окисление воздухом протекает медленно; поэтому этот способ применяют редко. Некоторый интерес представляет электролитическое окисление белого теста, предложенное еще в 1911 г., но до сих пор не нашедшее практического применения. Другие окислители, употреблявшиеся раньше для окисления белого теста (белильная известь, азотная кислота, хлорное железо и др.), в настоящее время промышленного значения не имеют.

Схематически процесс окисления белого теста может быть представлен следующей реакцией



$$2\,[Fe_2Fe\,(CN)_6 \cdot K_4Fe\,(CN)_6] + O_2 + 2H_2O \longrightarrow Fe_4\,[Fe\,(CN)_6]_3 \cdot K_4Fe\,(CN)_6 + 4KOH$$

т. е. закисное железо переходит в окисное и связывает большее число групп $Fe(CN)_6$. Часть калия при этом отщепляется и переходит в раствор в виде едкого кали; едкое кали разлагает часть железной лазури и дает $Fe(OH)_3$ и $K_4Fe(CN)_6$:



$$Fe_4\,[Fe\,(CN)_6]_3 \cdot K_4Fe\,(CN)_6 + 12KOH \longrightarrow 4K_4Fe\,(CN)_6 + 4Fe\,(OH)_3$$

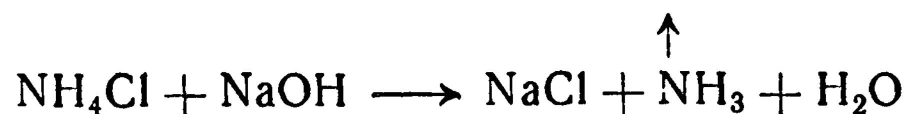
Образующийся железистосинеродистый калий переводит железную лазурь в растворимое состояние; следовательно, при окислении белого теста в нейтральной среде получается смесь раствора лазури в железистосинеродистом калии с гидратом окиси железа. Поэтому окисление белого теста производят в кислой среде, причем количество кислоты берут из расчета нейтрализации выделяющейся щелочи.

При применении в качестве окислителя хромпика следует учитывать расход кислоты на перевод калия и хрома в растворимые соли:



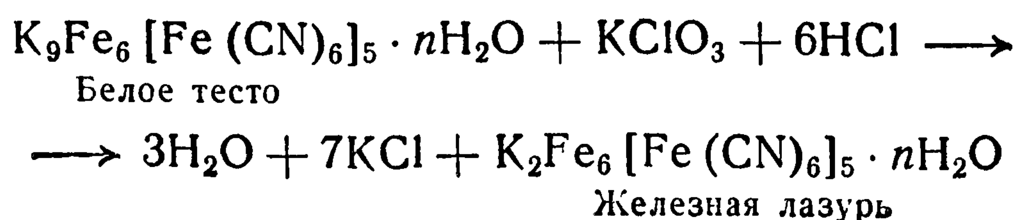
$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2\,(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

Иногда, для достижения определенного эффекта, окисление белого теста производят не в кислой среде, а в присутствии солей аммония, которые также способны к нейтрализации щелочи:



$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

Процессы, происходящие при окислении белого теста, в действительности более сложны, чем это изображено схематическим уравнением. Поэтому процесс окисления правильнее изобразить в более общем виде. Так, например, процесс получения темной железной лазури может быть представлен уравнением:



$$\underset{\text{Белое тесто}}{K_9Fe_6\,[Fe\,(CN)_6]_5 \cdot nH_2O} + KClO_3 + 6HCl \longrightarrow 3H_2O + 7KCl + \underset{\text{Железная лазурь}}{K_2Fe_6\,[Fe\,(CN)_6]_5 \cdot nH_2O}$$

При окислении белого теста необходимо избегать сильного переокисления, так как при этом железная лазурь приобретает зеленый цвет и переходит в так называемую *зелень Пеллоуза*. Некоторые исследователи считают, что зелень Пеллоуза представляет собой железосинеродистую соль окисного железа, другие предполагают, что она не является индивидуальным веществом. При лежании на воздухе зелень Пеллоуза принимает синюю окраску.

Состав железной лазури, а также ее цвет, оттенок, бронзирующая способность и интенсивность зависят, главным образом, от условий получения белого теста: от температуры его осаждения, длительности кипячения его взвеси после осаждения, количества кислоты, добавляемой перед кипячением, степени отмывки от сопутствующих солей; определенное влияние оказывает также температура окисления белого теста.

Зависимость состава железной лазури от условий получения белого теста показана в табл. 86 [34], из которой видно, что при повышении температуры осаждения, длительности кипячения и кислотности среды содержание калия в лазури увеличивается, а воды уменьшается. В этих условиях, кроме того, увеличивается содержание в лазури групп $Fe(CN)_6$.

ТАБЛИЦА 86

Условия получения белого теста			Состав железной лазури, %				
температура осаждения, °C	длительность кипячения, часы	количество H_2SO_4, добавляемое к белому тесту, % от веса $FeSO_4$	Fe (вне радикала)	$Fe(CN)_6$	K	вода, удаляемая	
						при 60°	при 120°
20	—	—	19,8	56,8	4,04	4,87	11,37
60	—	—	19,7	57,8	5,97	3,28	6,38
60	5	—	19,7	60,3	8,95	1,95	4,34
60	5	18	19,5	61,8	10,1	1,97	4,59
60	5	200	19,53	67,3	10,0	1,35	2,53
60	5	400	19,53	64,4	9,49	1,95	4,4
60	25	200	20,4	64,5	7,27	1,70	3,8

Однако при значительном избытке кислоты или длительном кипячении белого теста в очень кислой среде содержание калия и групп $Fe(CN)_6$ в железной лазури не только не возрастает, но даже начинает снова уменьшаться, например при условии кипячения белого теста в течение 25 час. с кислотой в количестве 200% от веса железного купороса, взятого для осаждения [38].

Количества калия, групп $Fe(CN)_6$ и воды, входящих в состав железной лазури, находятся между собой в определенной зависимости: чем выше содержание групп $Fe(CN)_6$, тем больше в лазури калия и меньше воды. Однако количество калия в лазури

ограничено и не превышает 10% даже в том случае, если количество групп $Fe(CN)_6$ продолжает увеличиваться.

Натриевая лазурь отличается от калиевой не только тусклым цветом, но и составом: меньшим содержанием щелочного металла и бо́льшим содержанием воды. Эта разница особенно заметна в светлых сортах железной лазури, полученных кипячением белого теста. В табл. 87 приведен состав натриевых лазурей, образовавшихся в различных условиях.

ТАБЛИЦА 87

Условия получения белого теста		Состав железной лазури, %				
температура осаждения, °C	длительность кипячения, часы	Fe (вне радикала)	$Fe(CN)_6$	Na	вода, удаляемая	
					при 60°	при 120°
20	—	20,5	54,8	2,26	4,04	12,76
60	—	19,8	59,3	3,82	3,33	11,12
60	5	20,4	58,6	3,26	2,97	8,18

Аммонийная железная лазурь может быть приготовлена взаимодействием соли закиси железа с железистосинеродистым аммонием с последующим окислением белого теста. Но так как железистосинеродистый аммоний как технический продукт не изготовляется, то аммонийную лазурь получают взаимодействием соли закиси железа с железистосинеродистым натрием или калием в присутствии аммонийных солей [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и др.]. Метод этот основан на способности аммонийной группы вытеснять калий или натрий из железной лазури. Обычно при производстве аммонийной лазури используют более дешевый железистосинеродистый натрий. Количество аммонийных солей берут в этом случае из расчета 15—20% от веса железистосинеродистого натрия.

При получении аммонийной лазури в кислой среде или при наличии в растворе избытка аммонийных солей получается лазурь, содержащая, кроме аммонийных групп, всего 0,2—0,3% натрия; при осаждении же в нейтральной среде и без избытка аммонийных солей в лазури остается до 1—1,2% натрия. Содержание аммонийных групп в лазури обычно эквивалентно содержанию калия. Исключение представляет лишь аммонийная лазурь, полученная при кипячении белого теста в сильнокислой среде [34]. В этом случае содержание аммонийных групп оказывается больше.

В табл. 88 приведен состав нескольких сортов аммонийной лазури.

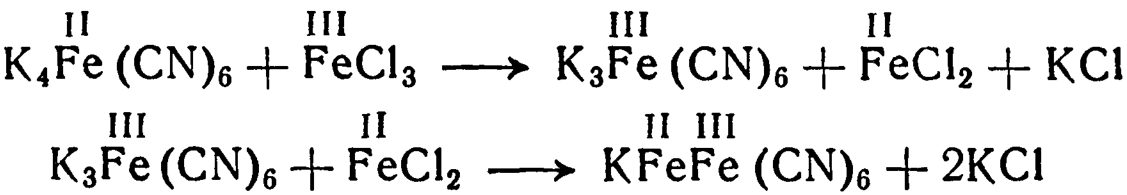
Строение железной лазури, т. е. характер связи между отдельными частями, входящими в ее состав, до настоящего времени точно не установлено. Даже вопрос о валентности железа, входящего в состав лазури, является до сих пор дискуссионным. Как

ТАБЛИЦА 88

Сорта аммонийной лазури	Химический состав, %					
	Na	Fe (вне радикала)	$Fe(CN)_6$	NH_3	вода, удаляемая	
					при 60°	при 120°
Темная	0,2	20,6	58,6	3,0	4,2	10,0
Средняя	0,6	21,2	62,2	4,7	3,67	7,3
Светлая	0,55	19,9	67,9	4,8	1,7	3,5
Голубая	Следы	19,7	67,7	7,4	1,7	3,7

было уже указано, растворимая берлинская лазурь и растворимая турнбулева синь имеют одинаковый химический состав — $KFeFe(CN)_6$.

Некоторые исследователи считают, что железо в группе $Fe(CN)_6$ во всех случаях находится в трехвалентном состоянии. Берлинскую лазурь они изображают формулой $\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe}_3[\overset{III}{Fe}(CN)_6]_3$, турнбулеву синь — $\overset{II}{Fe}_3[\overset{III}{Fe}(CN)_6]_2$, а растворимые берлинскую лазурь и турнбулеву синь — $K\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}(CN)_6$. Образование растворимой берлинской лазури происходит по реакциям:



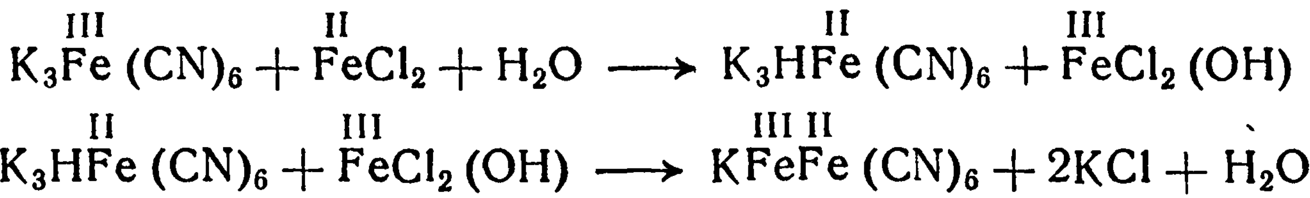
$$K_4\overset{II}{Fe}(CN)_6 + \overset{III}{Fe}Cl_3 \longrightarrow K_3\overset{III}{Fe}(CN)_6 + \overset{II}{Fe}Cl_2 + KCl$$

$$K_3\overset{III}{Fe}(CN)_6 + \overset{II}{Fe}Cl_2 \longrightarrow K\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}(CN)_6 + 2KCl$$

т. е. вначале соль окиси железа окисляет железистосинеродистую соль до железосинеродистой, а затем вступает с ней в реакцию [36, 39].

Другие исследователи считают, что железо в группе $Fe(CN)_6$ двухвалентно. В этом случае берлинская лазурь представляет собой соль состава $\overset{III}{Fe}_4[\overset{II}{Fe}(CN)_6]_3$, турнбулева синь — $\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}_2[\overset{II}{Fe}(CN_6]_2$, а растворимая соль — $K\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe}(CN)_6$.

Образование растворимой соли из железосинеродистого калия и закисной соли железа может быть представлено реакциями:



$$K_3\overset{III}{Fe}(CN)_6 + \overset{II}{Fe}Cl_2 + H_2O \longrightarrow K_3H\overset{II}{Fe}(CN)_6 + \overset{III}{Fe}Cl_2(OH)$$

$$K_3H\overset{II}{Fe}(CN)_6 + \overset{III}{Fe}Cl_2(OH) \longrightarrow K\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe}(CN)_6 + 2KCl + H_2O$$

В этом случае соль закиси железа восстанавливает железосинеродистую соль до железистосинеродистой, а затем реагирует с ней [40, 41].

Наиболее вероятной считается теория, согласно которой группа $Fe(CN)_6$ содержит двухвалентное железо. Таким образом, состав

железной лазури в общем виде может быть представлен формулой $K_x\overset{III}{Fe}_y[\overset{II}{Fe}(CN)_6]_z \cdot nH_2O$.

Вопрос о валентности железа в лазури не может быть разрешен при помощи обычных методов анализа, например, разложением лазури щелочью или восстановлением железосинеродистой соли окиси железа $\overset{III}{Fe}\overset{III}{Fe}(CN)_6$, так как при этом протекают окислительно-восстановительные реакции. При разложении берлинской лазури и турнбулевой сини едкими или углекислыми щелочами получаются продукты одинакового состава. При обработке железосинеродистой соли окиси железа восстановителями, действующими избирательно на экстра- и интрарадикальное железо, также получаются одни и те же продукты восстановления.

Определить валентность железа в лазури методами рентгенографического исследования также не удается, так как берлинская лазурь и турнбулева синь дают совершенно одинаковые рентгенограммы [35]. Дальнейшие исследования этого вопроса показали, что железисто-синеродистые соли ряда тяжелых металлов (Cu, Mn, Co, Ni), приготовленные с различными соотношениями сульфата тяжелого металла и синь-кали, а также железисто- и железосинеродные соли значительного количества двух- и трехвалентных металлов дают одинаковые или почти одинаковые рентгенограммы как по расположению отдельных линий, так и по их интенсивности (рис. 167).

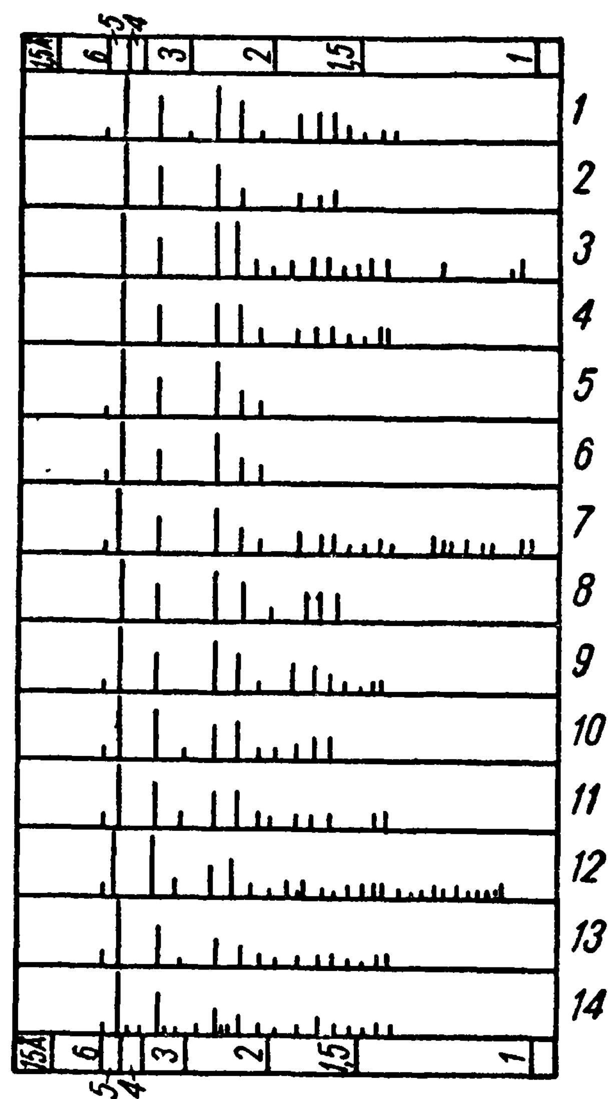


Рис. 167. Расположение и интенсивность интерференционных линий на рентгенограммах железисто- и железосинеродистых солей:

1 — $Ti_3[Fe(CN)_6]_4$; *2* — $Ti[Fe(CN)_6]$; *3* — $In[Fe(CN)_6]$; *4* — $Fe[Fe(CN)_6$; *5* — берлинская лазурь; *6* — турнбулева синь; *7* — железная лазурь; *8* — $Al_4[Fe(CN)_6]_3$; *9* — $Sc_4[Fe(CN)_6]_3$; *10* — $In_4[Fe(CN)_6]_3$; *11* — $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$; *12* — $Co_3[Fe(CN)_6]_2$; *13* — $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$; *14* — $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Было выдвинуто предположение, что сходная кристаллическая структура солей различного состава является результатом того, что большие железоцианистые ионы образуют в решетке каналы, в которых помещаются небольшие катионы тяжелого металла [42].

Другие физико-химические методы анализа также не дают однозначного ответа на вопрос о валентности железа в лазури [43].

В последние годы для выяснения этого вопроса был определен инфракрасный спектр поглощения ряда железисто- и железосинеродистых солей. Было установлено, что частота основных колебаний группы CN в железистосинеродистых солях больше, чем

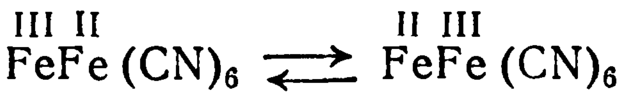
в железосинеродистых, причем внутри каждой группы частоты (в $см^{-1}$) убывают с ростом размеров катионов, что видно из табл. 89.

ТАБЛИЦА 89

Соли	Al	Hg	Zn	Ni	Cu	Mn	Cd	Pb	La	K
Железосинеродистые	2120	2094	2090	2090	2082	2068	2064	2056	2054	2040
Железистосинеродистые . .	2176	2176	2170	2165	2160	2158	2158	—	—	2115

Железная лазурь является железосинеродистой солью, так как для нее частоты соответствуют 2075—2085 $см^{-1}$ [44].

Вопрос о валентности железа теряет свою остроту, если принять, что все атомы железа в лазури одинаковы и находятся в состоянии резонанса, при котором переход из одной формы в другую происходит за счет перехода электрона внутри комплекса:



$$\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe}(CN)_6 \rightleftarrows \overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}(CN)_6$$

Интенсивная окраска железной лазури, возможно, и объясняется наличием в ней одновременно атомов двух- и трехвалентного железа, между которыми происходит осцилляционный обмен валентностей.

Многие авторы предлагают для объяснения строения железных лазурей многоядерные структуры. В соответствии с этими структурами строение растворимой лазури можно изобразить формулой $K[\overset{II}{Fe}(CN)_6\overset{III}{Fe}]$, берлинской лазури — $\overset{III}{Fe}[\overset{III}{Fe}(CN)_6\overset{III}{Fe}]_3$, турнбулевой сини — $\overset{II}{Fe}[\overset{II}{Fe}(CN)_6\overset{II}{Fe}]_2$. Таким образом, эти соединения можно рассматривать как соли одноосновной кислоты $H[\overset{III}{Fe}(CN)_6\overset{III}{Fe}]$, названной *берлинской;* сами соединения получили название *берлинатов.*

Некоторые исследователи считают, что интенсивная окраска лазури объясняется образованием сложных комплексных соединений [45].

Технологический процесс

В качестве сырья для производства железной лазури применяют синь-кали или синь-натр, железный купорос или хлористое железо, бертолетову соль или хромпик и кислоты — серную и соляную.

Рецептуру для получения железной лазури составляют на основании практических данных, однако ее можно рассчитать и по реакциям образования лазури. Соотношение между железным купоросом и синь-кали можно вычислить из уравнений (1) и (2), при-

веденных на стр. 594. Количество кислоты и окислителя для окисления белого теста обычно близко к требуемому по расчету для окисления закисного железа (железный купорос) в окисное по уравнению



$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow KCl + 3H_2O + 3Fe_2(SO_4)_3$$

при окислении бертолетовой солью или



$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3Fe_2(SO_4)_3$$

при окислении хромпиком.

Кислоту часто берут в избыточном количестве.

Ниже приведены некоторые рецептуры, применяемые для изготовления железной лазури (в вес. ч.):

	№ 1	№ 2	№ 3
Синь-кали $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	100	100	100
Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	90—100	85—90	85—90
Соляная кислота HCl (100%)	24—27	35	—
Серная кислота H_2SO_4	—	—	34—36
Бертолетова соль $KClO_3$	5,5	5,5	5,5 -6,0

Различные сорта железной лазури большей частью производятся по одной и той же рецептуре, варьирование же цвета и оттенка достигается путем изменения условий получения: концентрации растворов, температуры осаждения и условий обработки белого теста. Определенное влияние оказывают также род применяемой кислоты (соляная или серная) и окислителя (бертолетова соль или хромпик) и температура окисления.

Наиболее сильное влияние оказывает обработка белого теста. Маточный раствор после осаждения белого теста содержит большое количество водорастворимых солей (K_2SO_4). Оказалось, что оттенок железной лазури значительно улучшается, если обработку и окисление белого теста производить при меньшем количестве солей. Для этого белое тесто промывают декантацией один или несколько раз (большей частью применяют однократную промывку).

Оттенок железной лазури может быть также сильно видоизменен путем термической обработки белого теста, т. е. его нагрева и кипячения в водной среде, причем чем выше температура нагрева и длительность кипячения, тем светлее оттенок получаемой лазури.

Добавление кислоты к белому тесту сильно увеличивает эффект термической обработки. В случае значительного количества кислоты [например, 75—100 вес. ч. H_2SO_4 на 100 вес. ч. $K_4Fe(CN)_6$] удается даже при непродолжительном кипячении (4—5 час.) получать лазури таких светлых оттенков, которые в нейтральной среде образуются с трудом, а в менее кислой среде (например, 16—30 вес. ч. H_2SO_4) при кипячении в течение 20—25 час.

Процесс изготовления железной лазури состоит из следующих операций:

1) приготовление раствора железного купороса;

2) приготовление раствора железистосинеродистой соли;

3) осаждение белого теста, его промывка, нагревание и кипячение;

4) окисление белого теста;

5) промывка пигмента и его фильтрация;

6) сушка и размол пигмента.

Установка для получения железной лазури состоит из реактора, баков для растворения сырья и аппаратуры для промывки пигмента, его фильтрации, сушки и размола. Реактор и баки (стальные футерованные) снабжены мешалками и нагревательными устройствами. Примерная емкость баков для растворения сырья составляет 3—10 *м*^{3}, реактора 15—40 *м*^{3}, бака для растворения бертолетовой соли 1—2 *м*^{3}.

Процесс начинается с растворения сырья. Железный купорос растворяют при 50—60° в небольшом количестве воды (2-кратном), затем добавляют воду из расчета получения раствора, содержащего 150—200 *г/л* $FeSO_4$; после этого раствор освобождают от механических примесей отстаиванием или фильтрацией.

Синь-кали (или синь-натр) растворяют также в небольшом количестве воды (2-кратном) и разбавляют до получения раствора, содержащего 200 *г/л* соли. Бертолетову соль хранить в цехе в сухом виде не разрешается ввиду опасности возникновения пожара. Поэтому при поступлении бертолетовой соли в цех ее взвешивают, загружают в бак и заливают холодной водой.

Осаждение белого теста производят в реакторе, куда сначала сливают железный купорос, затем разбавляют его водой вдвое и приливают при энергичном размешивании раствор синь-кали. Выпавший осадок при размешивании выдерживают в течение 1 часа, после чего отбирают пробу для определения избытка железного купороса, который должен находиться в пределах 1—2 *г/л*. При отсутствии избытка купороса его добавляют; при избытке, превышающем 2 *г/л*, добавляют синь-кали. При большом избытке железного купороса в маточном растворе содержание группы $Fe(CN)_6$ в готовой лазури понижается.

Избыток синь-кали после осаждения белого теста недопустим, так как ион $Fe(CN)_6^{4-}$, обладающий очень высоким зарядом, стабилизирует железную лазурь, образуя прочный неоседающий золь.

По окончании осаждения белого теста его или окисляют сразу или подвергают необходимой обработке, т. е. промывке, нагреву и кипячению. Для промывки белое тесто разбавляют примерно вдвое водой, дают отстояться в течение 20—24 час., после чего осветлившийся слой ($\sim$50% общего объема) сливают с осадка, а вместо него приливают воду; обычно белое тесто промывают 1 раз, иногда больше (до 4—5 раз).

Нагрев и кипячение производят острым или глухим паром, причем продолжительность процесса зависит от сорта железной лазури. Для получения особо светлых сортов лазури к белому

тесту перед кипячением добавляют соответствующее количество кислоты.

Готовому белому тесту дают остыть или охлаждают его добавлением воды до 60—70°. Затем при размешивании прибавляют серную или соляную кислоту и раствор бертолетовой соли или хромпика. Окисление хромпиком можно производить и при более низкой температуре (20—30°).

После добавки окислителя белый осадок начинает быстро окисляться, приобретая все более глубокий синий цвет. Через некоторое время — примерно через 1 час — окисление белого теста и образование железной лазури заканчивается. Конец реакции определяется по отсутствию в маточном растворе солей двухвалентного железа.

Железная лазурь переокисляется лишь при большом избытке кислоты и окислителя. Небольшое увеличение количества окислителя (бертолетовой соли или хромпика) против необходимого, например в 1,5 раза, заметного влияния на цвет лазури не оказывает. Переокисление лазури проявляется в переходе синего цвета в темно-зеленый или зеленый (зелень Пеллоуза).

Отмывку железной лазури от водорастворимых солей производят в реакторе или в специальных промывочных баках. Промывка является сложной операцией, так как лазурь плохо отстаивается. Обычно на заводах суспензию лазури после окисления разбавляют в 2 раза водой и по истечении 7—10 час. сливают отстоявшуюся жидкость, которая составляет примерно $^1/_3$ общего объема разбавленной суспензии. Для удаления основной части водорастворимых солей осадок приходится промывать 10—12 раз.

Таким образом, промывка является наиболее длительной операцией в производстве железной лазури и поэтому рационализация ее крайне необходима. Ускорить оседание лазури, а следовательно и ее промывку декантацией, можно введением высокомолекулярных водорастворимых флокулянтов, например полиакриламидных полимеров, которые оказывают влияние при количестве 0,01—0,05% по отношению к весу пигмента [46]. Оседание лазури ускоряется также при сильном разбавлении суспензии, например в 5—8 раз вместо 2, что, однако, невыгодно.

Сильное ускорение промывки (примерно в 3—5 раз) может быть достигнуто путем репульпации [47]. При этом методе суспензию окисленной лазури фильтруют без предварительного отстоя, после чего пасту выгружают в бак, наполненный водой, репульпируют, вторично фильтруют и снова репульпируют. После третьей фильтрации лазурь почти не содержит водорастворимых солей.

Промывку лазури обычно производят нагретой водой, так как с повышением температуры суспензии скорость фильтрации возрастает.

После промывки суспензию лазури фильтруют и полученную пасту, содержащую около 55% воды, сушат при 60—70°, а затем размалывают.

Фильтрацию лазури можно производить на фильтрпрессах и листовых вакуум-фильтрах. Вращающиеся барабанные вакуум-фильтры для этой цели непригодны, так как на барабане получается (из-за плохой фильтруемости лазури) очень тонкий слой осадка, который невозможно снять обычными съемными приспособлениями. Съемные ножи не захватывают такого тонкого осадка, а шнуры, применяемые для съемки на фильтрах других систем, прорезают осадок.

Для сушки могут применяться гребковые вакуум-сушилки типа Венулет и сушилки с формующим устройством.

К числу наиболее совершенных аппаратов для размола лазури следует отнести мельницы ударного действия типа кэк-мюле, микро-бад и др.

Рассмотрим условия получения отдельных сортов железной лазури по различным рецептурам.

По рецептуре № 1 (стр. 601) получают до восьми сортов лазури: 1) темно-синий, 2) темно-красноватый, 3) темный с бронзовым оттенком, 4) светлый I (стальной синий яркий), 5) светлый II (стальной синий темный), 6) светлый III (стальной синий светлый), 7) бронзовый синий темный, 8) бронзовый синий светлый.

Во всех случаях белое тесто осаждается при 20° (только для бронзового синего при 60°), затем промывается 1 раз. Дальнейшая обработка суспензии белого теста заключается в следующем: для сорта 1 — нагрев до 60°, для сорта 2 — нагрев до 100°, для сорта 3 — кипячение в течение 30 мин., для сортов 4, 5 и 6 — кипячение соответственно 2, 4 и 8 час. При получении сортов 7 и 8 к суспензии белого теста после промывки добавляется все количество соляной кислоты и производится нагрев при 90° в течение 4 час. для 7-го сорта и 8 час. для 8-го сорта.

Назначение отдельных сортов: для эмалей — сорта 1 и 2; для свинцовых зеленей — сорта 2, 3 и 4; для цинковых зеленей и для изготовления черной бумаги — сорта 4, 5 и 6; для окраски линолеума — сорта 3, 4 и 5; для печатных красок — сорта 7 и 8.

По рецептуре № 2 получают до шести сортов лазури: 1) темно-синий, 2) темно-красноватый, 3) светлый I, 4) светлый II, 5) средне-бронзовый, 6) глубоко-бронзовый.

Осаждение белого теста производится при 50—60°. Дальнейшая обработка суспензии белого теста для сортов 1, 2, 3 и 4 примерно такая же, как при рецептуре № 1: промывка белого теста 1 раз к нагрев до 60° для сорта 1, нагрев до 100° для сорта 2, кипячение в течение 1 часа для сорта 3 и кипячение в течение 6 час. для сорта 4. При получении бронзовых сортов белое тесто промывается 4 раза, а затем нагревается до 80° для сорта 5 и кипятится в течение 1 часа для сорта 6.

Назначение отдельных сортов: для окраски бумаги и для лакокрасочной промышленности — сорта 1, 2, 3 и 4; для печатных красок — сорта 1 и 2.

По рецептуре № 3 получают 3 сорта лазури: 1) темный с бронзовым оттенком, 2) светлый I, 3) светлый II.

Для получения 1-го сорта белое тесто осаждают при 50—60°, после чего к суспензии добавляют 40% кислоты и кипятят в течение 15 мин.

Для получения 2-го сорта осаждение производят при кипячении (в течение 1 часа), после чего к суспензии добавляют 40% кислоты и кипятят еще 1 час.

3-й сорт получается так же, как и 2-й, за исключением того, что белое тесто после осаждения промывается 1 раз *.

До недавнего времени для производства железной лазури применяли исключительно синь-кали, так как считалось невозможным получение лазури удовлетворительного цвета из синь-натра. Но с тех пор, как было установлено, что добавлением аммонийных солей можно из синь-натра получить лазурь хорошего цвета, синь-кали стал вытесняться более дешевым синь-натром; вместо 100 вес. ч. калиевой соли берут 100 вес. ч. натриевой в смеси с 15—25 вес. ч. сернокислого или хлористого аммония. В результате такой замены вместо калиевой лазури образуется аммонийная.

Обычно производят аммонийную лазурь с зеленоватым и красноватым оттенками. Для получения лазури с зеленоватым оттенком осаждение и окисление проводят при нагревании, причем белое тесто не промывают. Сорта с красноватым оттенком образуются путем осаждения на холоду, промывки белого теста и его окисления хромпиком также на холоду.

Аммонийные лазури применяются преимущественно в лакокрасочной промышленности. Они изготовляются по следующей рецептуре (в вес. ч.):

Синь-натр $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$	100
Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	85
Хлористый аммоний NH_4Cl	25
Соляная кислота HCl	52
Бертолетова соль $KClO_3$	4
Хромпик $Na_2Cr_2O_7$	8

---

* Существуют некоторые варианты этих методов работы, например:

1) снижение в рецептуре № 3 количества серной кислоты до 24 вес. ч., осаждение белого теста при 45—50° и его кипячение в течение 3 час.;

2) снижение количества серной кислоты до 21 вес. ч., осаждение при 45—50°, добавление к белому тесту всего количества кислоты и кипячение в течение 3 час.;

3) снижение количества серной кислоты до 16 вес. ч., осаждение при 45—50°, кипячение в течение 0,5 часа, промывка 1 раз;

4) увеличение количества кислоты до 75—100 вес. ч. и кипячение белого теста со всем количеством кислоты в течение 4—5 час.; при этом получается особо светлая голубая лазурь.

Ход процесса получения этих лазурей следующий.

Для красок: осаждение при 20—25°, нагрев белого теста до кипения, охлаждение до 60° и окисление бертолетовой солью.

Для подцветок: осаждение при 20—25°, нагрев белого теста до кипения, промывка 4—5 раз и окисление хромпиком при 20—25°.

К аммонийным лазурям относится также небронзящая лазурь, применяемая для производства нитроэмалей. Она производится из синь-кали, но окисление происходит в присутствии хлористого аммония, в связи с чем значительная часть калия в лазури заменяется аммониевыми группами. Этот сорт лазури изготовляется по следующей рецептуре (в вес. ч.):

Синь-кали $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	100
Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	90—100
Хлористый аммоний NH_4Cl	30
Хромпик $Na_2Cr_2O_7$	8

Ход процесса: осаждение при 20—25°, промывка белого теста 4—5 раз, добавление хлористого аммония и окисление хромпиком на холоду.

Щелочеустойчивые лазури получаются путем частичной замены при осаждении белого теста соли закиси железа солью другого тяжелого металла — никеля, марганца, кобальта и др. Наибольшее значение имеют соли никеля и марганца [48]. Примерная рецептура (в вес. ч.):

Синь-кали $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	100
Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	75
Сернокислый марганец $MnSO_4 \cdot 5H_2O$	28
Серная кислота H_2SO_4	22
Бертолетова соль $KClO_3$	6

Осаждение белого теста производят при 50—60°, после чего его окисляют при той же температуре.

Полученная таким образом лазурь выдерживает без разрушения действие 3% раствора едкого натра.

Обычно на заводах выпускают 4—6 сортов железной лазури, иногда ограничиваются 2—3 сортами.

Технологическая схема производства железной лазури приведена на рис. 168.

Синь-кали, железный купорос и бертолетова соль растворяются в аппаратах *1*, *2* и *12*. Растворы железного купороса и синь-кали для очистки от загрязнений подвергаются фильтрации на рамных фильтрах *50*. Из сборников *5* и *6* чистые растворы железного купороса и синь-кали поступают в реактор *15*, где синтезируется белое тесто. После разбавления, перемешивания, отстоя, декантации, нагрева и кипячения белое тесто подвергается окислению раствором бертолетовой соли или хромпика в присутствии соляной или серной кислоты при повышенной температуре.

По окончании синтеза лазурь подвергается промывке репульпацией с применением листовых вакуум-фильтров *17*. Промытая

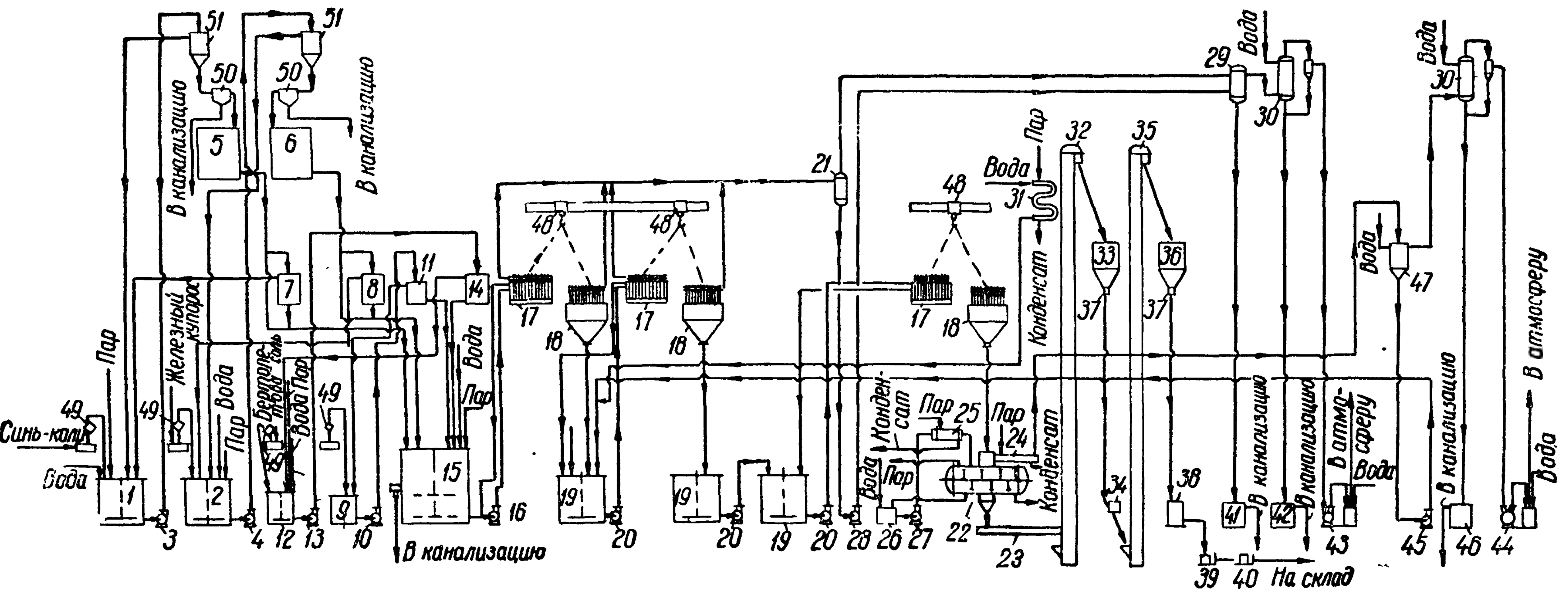


Рис. 168. Схема получения железной лазури:

1 — аппарат для растворения синь-кали; *2* — аппарат для растворения железного купороса; *3, 4, 10, 13, 16, 20, 27, 28* — центробежные насосы; *5* — сборник раствора синь-кали; *6* — сборник раствора железного купороса; *7* — мерник для раствора синь-кали; *8* — мерник для раствора железного купороса; *9* — сборник соляной кислоты; *11* — мерник для соляной кислоты; *12* — аппарат для растворения бертолетовой соли; *14* — мерник для раствора бертолетовой соли; *15* — реактор; *17* — вакуумный листовой фильтр; *18, 33, 36* — бункеры; *19* — репульпатор; *21* — вакуум-котел; *22* — гребковая вакуум-сушилка; *23* — шнек; *24* — сухой уловитель; *25* — бойлер; *26* — сборник горячей воды; *29* — сепаратор фильтрата; *30* — барометрический конденсатор; *31* — подогреватель типа труба в трубе; *32, 35* — элеваторы; *34* — мельница; *37* — ячейковый питатель; *38* — упаковочная машина; *39* — товарные весы; *40* — тележка с подъемной платформой; *41, 42, 46* — гидравлические затворы; *43, 44* — вакуум-насосы; *45* — насос; *47* — ловушка; *48* — тельфер; *49* — опрокидыватель бочек; *50* — рамный погружной фильтр; *51* — напорный бак.

лазурь из последнего фильтра переносится на рамках при помощи тельфера *48* к загрузочному бункеру *18* и сбрасывается в него после отключения вакуума. Затем отфильтрованная паста загружается в гребковую вакуум-сушилку *22* и высушивается под вакуумом. Высушенная лазурь транспортируется из сушилки шнеком *23* и элеватором *32* на размольную установку, состоящую из бункера *33* с питателем *37* и мельницы *34* типа кэк-мюле или микро-бад. Размолотая лазурь упаковывается в тару и вывозится на склад.

Улавливание лазури, увлекаемой при сушке с парами воды, производится сначала в сухом уловителе *24,* а затем в мокрой ловушке *47,* из которой суспензия возвращается в репульпатор *19.* Вакуум для фильтрации и сушки лазури создается вакуум-насосами *43* и *44.* Пары воды, удаляемые при сушке лазури под вакуумом, поступают в барометрический конденсатор *30*, орошаемый водой, и через гидравлический затвор *42* выводятся в канализацию. Обогрев сушилки в первой стадии сушки осуществляется паром, в последней стадии — горячей водой из бойлера *25* во избежание перегрева.

По заводским данным, на изготовление 1 *т* железной лазури расходуется:

Синь-кали	1,1 *т*
Серная кислота (100%)	0,275 *г*
Железный купорос	0,760 *г*
Вода	279 $м^3$
Пар	40 *т*
Электроэнергия	128 *квт-ч*

Качество железной лазури должно удовлетворять следующим техническим условиям:

Содержание группы $Fe(CN)_6$ в %, не менее	56
Содержание экстрарадикального железа в %, не менее	18
Содержание наполнителей	Отсутствие
Содержание органических красителей	»
Содержание водорастворимых солей в %, не более	2
Содержание гигроскопической влаги в %, не более	4
Остаток на сите с 10 000 *отв/см*^{2} в %, не более	0,5
Остаток на сите с 1600 *отв/см*^{2}	Отсутствие
Реакция водной вытяжки	Нейтральная
Интенсивность по сравнению с эталоном, не менее	0,9

Глава XXV

СМЕШАННЫЕ ЗЕЛЕНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Смешанные зеленые пигменты (зелени), получаемые механическим смешением желтых и синих пигментов, широко применяют в лакокрасочной промышленности ввиду отсутствия других дешевых, ярких и прочных минеральных и органических пигментов зеленого цвета.

Для получения смешанных зеленей употребляют почти все известные желтые пигменты, например, свинцовые и цинковые крона, кадмиевую желтую, желтые пигментные красители и некоторые другие. В качестве синих пигментов обычно применяют только железную лазурь и органический краситель фталоцианиновый синий ввиду отсутствия других интенсивных пигментов синего цвета.

Наибольшее практическое значение имеют зелени, получаемые смешением свинцового или цинкового крона с железной лазурью и известные под названием *свинцовая зелень* и *цинковая зелень*.

СВИНЦОВАЯ ЗЕЛЕНЬ (ЗЕЛЕНЫЙ КРОН)

Состав, свойства и области применения

Свинцовая зелень представляет собой смесь желтого свинцовогс крона с железной лазурью, получаемую совместным осаждением или механическим смешением. Обычно свинцовые зелени содержат значительное количество наполнителя, большей частью тяжелого шпата.

Цвет свинцовых зеленей зависит, в основном, от содержания железной лазури: чем ее больше, тем цвет темнее. Определенное влияние оказывает также и цвет крона: при применении желтых кронов получаются зелени с оливковым оттенком, а лимонных — с чисто зеленым оттенком.

Особенно яркие зелени получаются из лимонного крона ромбической системы, но иногда, при недостаточно тщательном изготовлении, они проявляют тенденцию к потемнению вследствие перекристаллизации крона из ромбической системы в моноклинную.

Свинцовые зелени иногда делят на нитратные и ацетатные в зависимости от исходных солей свинца, применяемых для изготовления крона.

Нитратные зелени отличаются ярким оттенком и высокой светостойкостью и укрывистостью; при разбавлении белилами они принимают характерную голубую окраску.

Ацетатные зелени менее светостойки, их оттенок при разбавлении белилами более желтый, чем у нитратных. В последние годы удалось улучшить светостойкость ацетатных кронов и соответственно зеленей.

Число отдельных сортов зеленей может быть весьма значительным в зависимости от их цвета, типа крона и количества наполнителя. Обычно выпускают 3—4 экстракта нитратных, ацетатных и оливковых зеленей (особо светлые, светлые, средние и темные) и ряд сортов с наполнителями — всего 10—15 сортов. Часто ограничиваются выпуском 4—6 сортов, например, зелени светлой в виде экстракта, сорта I и сорта II и зелени темной в виде экстракта, сорта I и сорта II. Зелень светлая и темная различаются по содержанию железной лазури, а экстракт, сорт I и сорт II — по количеству наполнителя.

Свинцовые зелени обладают ярким насыщенным цветом, хорошей укрывистостью, доходящей до 10—15 *г/м*², и стойкостью к атмосферным воздействиям. Их стойкость к действию света сравнительно высока, однако при длительной экспозиции происходит заметное изменение оттенка пигмента вследствие недостаточной светостойкости исходного крона и железной лазури.

Зелени изменяют свой цвет также под действием содержащегося в воздухе сернистого ангидрида, который переводит поверхностный слой хромата свинца в сульфат, вследствие чего накраска приобретает темный синеватый оттенок. Путем соответствующей обработки чувствительность свинцовых кронов к действию сернистого ангидрида можно резко снизить.

Удельный вес зеленей колеблется в широких пределах в зависимости от состава их и достигает 3,4 для темных и 5,0 для светлых сортов; маслоемкость составляет 13—22, насыпной вес 950—1250 *г/л*.

Основным недостатком свинцовых зеленей является их склонность к расслаиванию, которое имеет место не только в эмалях при их хранении, но и в пленке в процессе высыхания. В эмалях происходит всплывание железной лазури и оседание крона. В пленке расслаивание происходит почти сразу после нанесения ее, вследствие чего нарушается одноцветность накраски, которая принимает вид синих и желтых полос или пятен, а иногда становится даже синей или желтой. В последние годы удалось резко снизить или почти полностью устранить этот недостаток свинцовых зеленей (стр. 612).

Свинцовая зелень — один из наиболее широко применяемых минеральных пигментов: его используют для производства всех видов масляных и эмалевых красок, в полиграфической, обойной и

других отраслях промышленности. В качестве фасадной краски для окрасок по извести свинцовая зелень непригодна, так как железная лазурь известью разлагается, вследствие чего на окрашенной поверхности появляются желтые и бурые пятна.

Основы процесса

Свинцовые крона обладают средней укрывистостью 40—60 *г/м²*. При добавлении же к ним даже небольшого количества (~8—10%) железной лазури образуются зеленые пигменты с очень высокой укрывистостью, доходящей до 10 *г/м²*.

Высокая укрывистость смеси желтого крона и синей железной лазури, значительно превосходящая расчетную укрывистость смеси компонентов, послужила основанием для большого распространения смешанных свинцовых зеленей.

Применение для масляных работ пигмента с укрывистостью 10—15 *г/м²* экономически нецелесообразно; поэтому такие пигменты разбавляют наполнителями. При нанесении на изделие масляной краски, содержащей пигмент с очень высокой укрывистостью, оно окрашивается в нужный цвет слоем толщиной всего 10—15 μ. Однако такой тонкий слой краски недостаточно устойчив к механическим воздействиям и не защищает изделие от атмосферных влияний; кроме того, нанесение очень тонкого слоя технически затруднительно. Поэтому толщину слоя краски, наносимой на изделие, приходится увеличивать до 70—80 μ, что ведет к излишнему расходу дорогого пигмента. С целью экономии пигментов с высокой укрывистостью в них вводят наполнитель с таким расчетом, чтобы краски на их основе окрашивали изделие в нужный цвет при слое толщиной примерно 50—60 μ.

В связи с этим в состав зеленей вводят наполнитель, количество которого может быть весьма значительным. При этом снижение укрывистости идет сначала пропорционально количеству наполнителя, а затем несколько замедляется. Так, при разбавлении свинцовой зелени в 2 раза укрывистость ее падает также в 2 раза, при разбавлении же в 4 раза укрывистость снижается только в 3—3,5 раза.

Введение в свинцовую зелень наполнителя в количестве даже до 75% почти не влияет на цвет пигмента, но сильно снижает его стоимость и делает доступным для всякого рода малярных работ вплоть до второстепенных. Необходимо, однако, иметь в виду, что при сильном разбавлении свинцовой зелени ее атмосфероустойчивость уменьшается и она становится непригодной для ряда ответственных работ, например, для окраски железнодорожных вагонов, сельскохозяйственных машин и пр. Поэтому для ответственных малярных работ, где от пигмента требуются определенные защитные свойства, пользуются зеленью, содержащей не более 50% наполнителя. Для обычных наружных покрасок

применяют зелени с содержанием наполнителя до 75%; для внутренних работ или покрасок по дереву количество наполнителя можно увеличить до 85%, так как даже при таком разбавлении свинцовая зелень обладает хорошим цветом и удовлетворительной укрывистостью.

Атмосфероустойчивость зеленей обусловлена, в основном, свинцовым кроном, в связи с чем его содержание должно быть не менее 20—25% в пигменте для обычных работ и 50—75% в пигменте для ответственных наружных работ.

Роль железной лазури в свинцовой зелени заключается главным образом в сообщении ей определенного оттенка. Количество железной лазури колеблется в широких пределах: от 8% (от веса крона) для очень светлых до 50—55% для очень темных зеленей. При ограниченном ассортименте зеленей можно пользоваться количеством лазури 8% для светлых сортов и 22—28% для темных.

Интересно отметить, что, несмотря на потемнение цвета зелени при увеличении содержания железной лазури, укрывистость ее повышается незначительно. Для получения особо светлых зеленей следует применять растворимую и небронзящую железную лазурь.

Оба пигмента, входящие в состав зеленей, — свинцовый крон и железная лазурь — сильно различаются по своим свойствам, вследствие чего наблюдается ряд неприятных явлений, основными из которых являются расслаивание, пятнистость и шелковистость зеленей.

Расслаивание происходит в результате флотации железной лазури в связующем. Флотация, в свою очередь, зависит как от состояния железной лазури в пигменте, т. е. от метода изготовления зелени, так и от состава связующего. Влияние связующего является основным; так, в льняном масле без сиккатива флотация не происходит, в присутствии же сиккативов она имеет место.

Введение в состав обычных связующих ряда добавок резко уменьшает или полностью устраняет флотацию. К добавкам подобного рода относятся стеарат кальция, парафин, воск и силиконовое масло. Устраняет флотацию также введение в состав краски осажденного карбоната кальция — система при этом приобретает тиксотропные свойства, благодаря чему флотация затрудняется.

Количества воска и парафина, необходимые для резкого снижения флотации, весьма незначительны — примерно 0,02% для воска и 0,08% для парафина (по отношению к готовой краске).

Действие силиконового масла является очень эффективным. Его следует добавлять в количестве около 1% в виде раствора в уайт-спирите, так как оно плохо растворяется в красках, не содержащих уайт-спирита. По некоторым указаниям, в присутствии силиконового масла зелени проявляют склонность к плесневению.

Флотация зависит также от температуры, быстроты испарения растворителя и содержания пигмента в связующем. Чем выше тем-

пература, медленнее испарение растворителя и больше содержание пигмента, тем больше флотация.

Пятнистость (мраморность) наблюдается наиболее сильно в тунговом масле, модифицированном фенольной смолой. Ряд факторов (наличие воды в системе, медленное испарение растворителя и др.) усиливает пятнистость. Присутствие в краске некоторых веществ — бланфикса, бентонита, фарфоровой глинки — уменьшает пятнистость.

Явление шелковистости заключается в том, что накраска, в зависимости от направления взгляда, имеет вид темных и светлых полос. Причиной этого является двупреломление и дихроизм свинцового крона, вследствие чего и наблюдается различная окраска в разных направлениях. Шелковистость особенно значительна в случае кронов с крупноигольчатой микроструктурой.

Технологический процесс

Для производства зеленей применяют как светлые, так и темные сорта кронов. Наибольшее значение имеют светлые сорта, обладающие высокой интенсивностью, так как при этом получаются очень яркие и насыщенные зелени. Темные сорта кронов применяют в ограниченном количестве для производства зеленей с оливковым оттенком.

Для получения особо светлых зеленей применяют лимонный крон ромбической системы; эти зелени обладают очень ярким цветом, но в случае плохого изготовления имеют тенденцию к потемнению.

При использовании мало интенсивных сортов кронов с низким содержанием хроматов свинца получаются блеклые, недостаточно интенсивные зелени.

Из железных лазурей применяют обычные сорта, выпускаемые специально для производства зеленей (стр. 604). Иногда применяют также растворимую и небронзящую лазурь.

Из наполнителей употребляют преимущественно тонкомолотый тяжелый шпат $BaSO_4$, как наиболее стойкий к химическим и атмосферным воздействиям.

Свинцовые зелени приготовляют путем смешения сухих порошков, водных суспензий или паст, а также путем совместного осаждения крона и железной лазури; при этом получают как чистые экстракты без наполнителей, так и разбавленные зелени с добавкой необходимого количества наполнителя.

Смешение сухих порошков. Смешение порошков производится на бегунах или в шаровых мельницах, куда загружают железную лазурь, а после ее измельчения добавляют нужное количество крона и наполнителя. Вследствие твердости сухой железной лазури смесь приходится довольно долго размалывать до приобретения ею постоянного оттенка. Присутствие тяжелого шпата облегчает

размол железной лазури. Иногда для производства свинцовых зеленей вместо железной лазури применяют продукт, получаемый осаждением лазури на тяжелом шпате. При размоле железной лазури, а также и зеленей, необходимо следить за тем, чтобы масса не нагревалась выше 120°, так как при этой температуре она может загореться.

В табл. 90 приведены рецептуры для получения светлых и темных зеленей.

ТАБЛИЦА 90

Сорт свинцовой зелени	Содержание крона, %	Содержание железной лазури, %	Содержание наполнителя, %
Зелень светлая			
Экстракт	92	8	—
Сорт I	46	4	50
Сорт II	23	2	75
Зелень темная			
Экстракт	75	25	—
Сорт I	37,5	12,5	50
Сорт II	18,7	6,3	75

Смешение водных суспензий или паст пигментов. При работе по этому методу зелени образуются путем смешения в реакторе отмытых суспензий крона и железной лазури. Железную лазурь применяют также в виде водной пасты или в виде раствора, получаемого при обработке лазури диспергаторами, например щавелевой кислотой. Зелени, полученные путем мокрого смешения, обладают несколько лучшими свойствами (большей укрывистостью и лучшим цветом), так как железная лазурь в них находится в более дисперсном состоянии и хорошо перемешана с другими составными частями. Полученные экстракты сушат и смешивают в сухом виде с наполнителем в смесительных барабанах или шаровых мельницах.

Ниже приводим для примера условия получения зеленей путем смешения водных взвесей.

Сначала изготовляют свинцовый крон по следующей рецептуре:

Глет PbO	224 вес. ч.
Уксусная кислота (100%)	42 вес. ч.
Соляная кислота (100%)	25 вес. ч.
Вода	500 *л*

Глет при кипячении обрабатывают сначала уксусной, а затем соляной кислотой; полученную взвесь добавляют в реактор, куда загружено 8 $м^3$ воды и 60 *кг* гидрата окиси алюминия. Затем при

кипячении осаждают крон путем добавления в реактор следующего раствора:

Хромпик $Na_2Cr_2O_7$	110 вес. ч.
Сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30 вес. ч.
Вода	1000 *л*

После осаждения добавляют другой раствор:

Сода	28 вес. ч.
Вода	150 *л*

Выход готового пигмента составляет 330 *кг*.

После промывки пигмента декантацией или репульпацией в водную суспензию добавляют отмытую пасту железной лазури из расчета 10% для светлых и 25% для темных зеленей, тщательно перемешивают и фильтруют. Вместо пасты можно добавлять растворенную лазурь, которую получают растиранием пасты милори

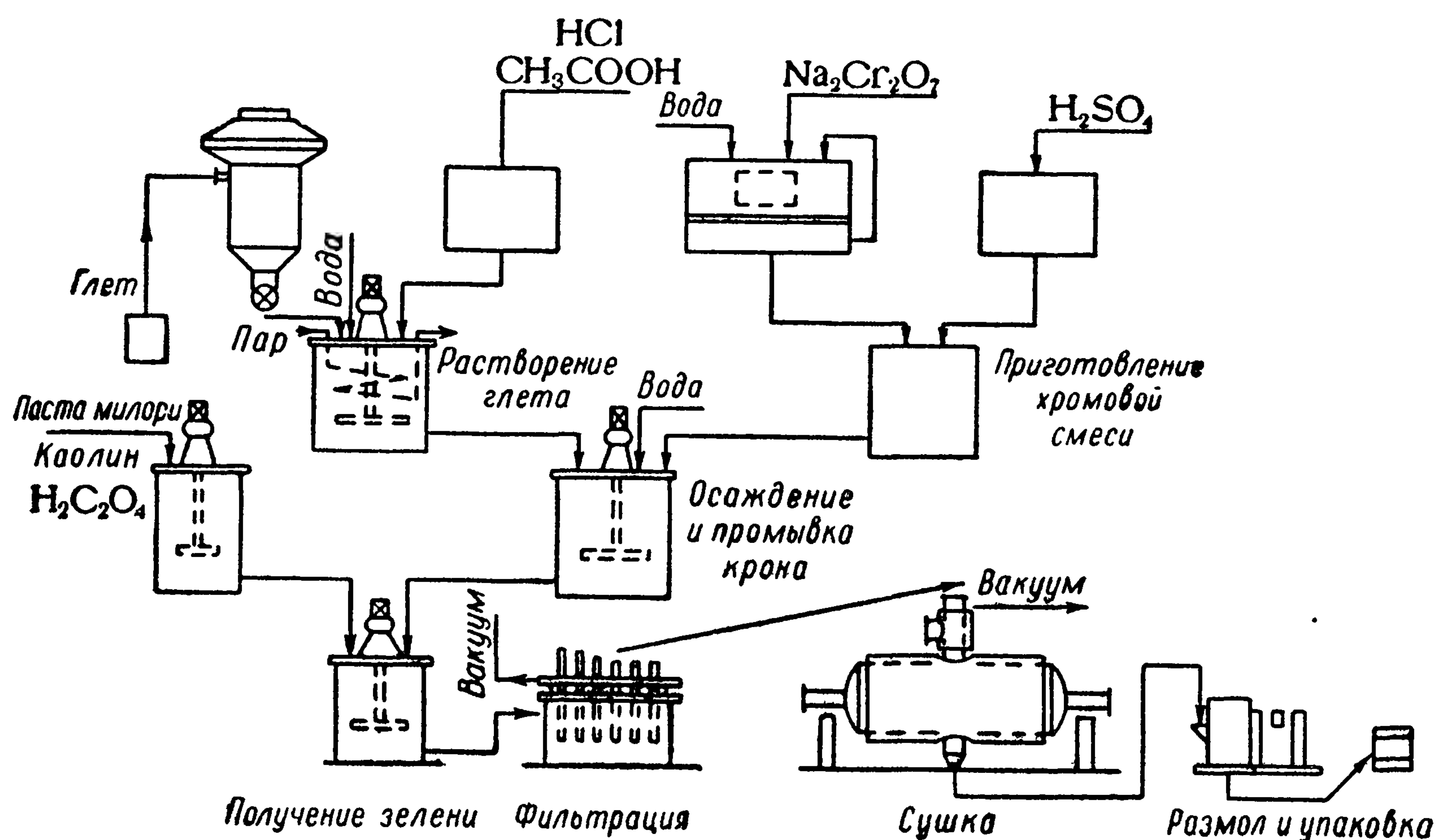


Рис. 169. Схема получения свинцовой зелени.

с каким-либо наполнителем, например коалином, и обработкой щавелевой кислотой, взятой в количестве 10% от веса лазури.

Совместное осаждение зеленей. Совместное осаждение производится таким образом, что свинцовые крона осаждаются в водной среде, содержащей тонкодисперсную железную лазурь. Осаждение проводится в аппаратуре, применяемой при производстве свинцовых кронов.

На рис. 169 приведена технологическая схема получения свинцовой зелени.

ДРУГИЕ ЗЕЛЕНИ

Цинковая зелень

Цинковая зелень представляет собой пигмент, аналогичный свинцовой зелени. В качестве желтого пигмента в ней содержится цинковый крон, который в смеси с определенным количеством железной лазури и наполнителя образует зелени различного цвета. Цинковая зелень обладает более ярким и чистым цветом и большей стойкостью к действию солнечного света по сравнению со свинцовой зеленью. Бо́льшая светостойкость цинковых зеленей объясняется присутствием в них цинкового крона, мало темнеющего под действием света. Укрывистость цинковых зеленей ниже, чем свинцовых. По свойствам и методам получения цинковая зелень мало отличается от свинцовой.

К недостаткам цинковых зеленей относится склонность красок на их основе к изменению цвета при хранении от ярко-зеленого до оливково-зеленого. Причиной этого является разрушение железной лазури окисью цинка, содержащейся в цинковом кроне, в присутствии влаги. Устранить этот недостаток удается лишь при хранении зелени в сухом помещении с влажностью не более 55%.

Зелени на основе смеси минеральных и органических пигментов

Наибольшее значение имеет смесь свинцового крона с органическим пигментом фталоцианиновым синим. Эти зелени обладают разнообразными и очень яркими оттенками, высоким глянцем и

ТАБЛИЦА 91

Показатели	Зелень-экстракт		Зелень № 1		Зелень № 2	
	светлая	темная	светлая	темная	светлая	темная
Тяжелого шпата в %, не более	Отсутствие		50	50	75	75
Соединений свинца (в пересчете на окись) в %, не менее	63,0	52,5	31,5	26,25	15,75	13,3
Хромового ангидрида в %, не менее	12,5	10,4	6,25	5,2	3,13	2,6
Серного ангидрида, не связанного с барием, в %, не более	12,6	10,5	6,3	5,25	3,15	2,63
Влаги гигроскопической в %, не более	1,3	1,75	1,2	1,4	1,0	1,2
Растворимых в воде солей в %, не более	1,0	1,2	0,8	1,0	0,6	0,6
Реакция водной вытяжки	Нейтральная (pH = 6,5—7,5)					
Укрывистость в $г/м^2$, не более	17	12	28	20	42	35

хорошей термо-, свето- и щелочеустойчивостью. При хорошем диспергировании фталоцианинового синего (путем осаждения) они почти не всплывают, превосходя в этом отношении даже смесь органических желтых пигментов и фталоцианинового синего.

В качестве зеленого пигмента рекомендуется также смесь лимонного крона, фталоцианинового синего и двуокиси титана рутильной модификации.

Качество свинцовых и цинковых зеленей должно удовлетворять требованиям, приведенным в табл. 91 и 92.

ТАБЛИЦА 92

Показатели	Зелень цельная		Зелень № 1		Зелень № 2	
	светлая	темная	светлая	темная	светлая	темная
Наполнителя в %, не более	Отсутствие		50	50	75	75
Соединений цинка (в пересчете на окись) в %	39—49	37—47	20—25	19—24	10—13	9—12
Хромового ангидрида в %, не менее	30	28	15	14	7,5	7,0
Растворимых в воде солей в %, не более	5	4,8	2,8	2,6	1,6	1,5
Влаги гигроскопической в %, не более	2,2	2,3	2	2	2	2
Укрывистость в $г/м^2$, не более	28	23	45	40	70	60
Остаток на сите с 10 000 $отв/см^2$ в %, не более	0,5	0,5	Не определяется			
Остаток на сите с 4900 $отв/см^2$ в %, не более	Не определяется		1,2	1,2	1,8	1,8

Глава XXVI

УЛЬТРАМАРИН *

Открытие методов производства искусственного ультрамарина относится к 1828 г. До этого в качестве синего пигмента применяли натуральный ультрамарин, который еще с древних времен получали переработкой полудрагоценного минерала — ляпис-лазури. Так как выход пигмента из ляпис-лазури был невелик, а число известных месторождений этого минерала незначительно, то натуральный ультрамарин ценился очень дорого.

В 30-х годах прошлого столетия в нескольких странах было начато производство искусственного ультрамарина. Почти одновременно возникли два способа: содово-серный, по которому ультрамарин получали прокаливанием смеси каолина, соды, серы и восстановителя, и сульфатный, заключавшийся в прокаливании смеси каолина, сульфата натрия и угля.

В начальной стадии оба метода были двухступенчатыми. В результате первого обжига получался зеленый продукт, который при вторичном обжиге с небольшой добавкой серы превращался в синий ультрамарин. Оба способа давали ультрамарин малосернистый и малокремнистый, примерно соответствующий по составу ультрамарину из ляпис-лазури. В дальнейшем было установлено, что если при содово-серном способе повысить в шихте содержание серы и добавить некоторое количество кремнекислоты, то можно получить синий ультрамарин однократным обжигом, причем образующийся продукт обладает более темным, насыщенным цветом и значительно большей интенсивностью.

Состав, свойства и области применения

Состав натурального ультрамарина из ляпис-лазури может быть изображен формулой $Na_8Al_6Si_6S_4O_{24}$.

На состав искусственного ультрамарина влияют состав исходной смеси (шихты) и условия ее прокаливания. В зависимости от этих условий может быть получен ряд соединений различного химического состава и цвета, которые можно объединить в одну общую группу *ультрамаринов*.

---

* В переработке главы принимала участие Б. Б. Уревич.

Раньше для объяснения непостоянства состава ультрамаринов, получаемых на практике, высказывалось предположение, что они представляют собой смеси нескольких ультрамаринов, являющихся определенными индивидуальными соединениями постоянного химического состава [49, 50]. Такими индивидуальными соединениями считали:

1) малосернистый и малокремнистый зеленый ультрамарин $Na_8Al_6Si_6S_2O_{24}$;

2) малосернистый и малокремнистый синий ультрамарин $Na_7Al_6Si_6S_2O_{24}$;

3) многосернистый (т. е. содержащий 4 атома серы) и малокремнистый синий ультрамарин $Na_8Al_6Si_6S_4O_{24}$;

4) многосернистый и многокремнистый синий ультрамарин $Na_6Al_4Si_6S_4O_{24}$.

Однако выделить эти индивидуальные соединения из ультрамаринов различного химического состава до сих пор не удалось и само их существование проблематично.

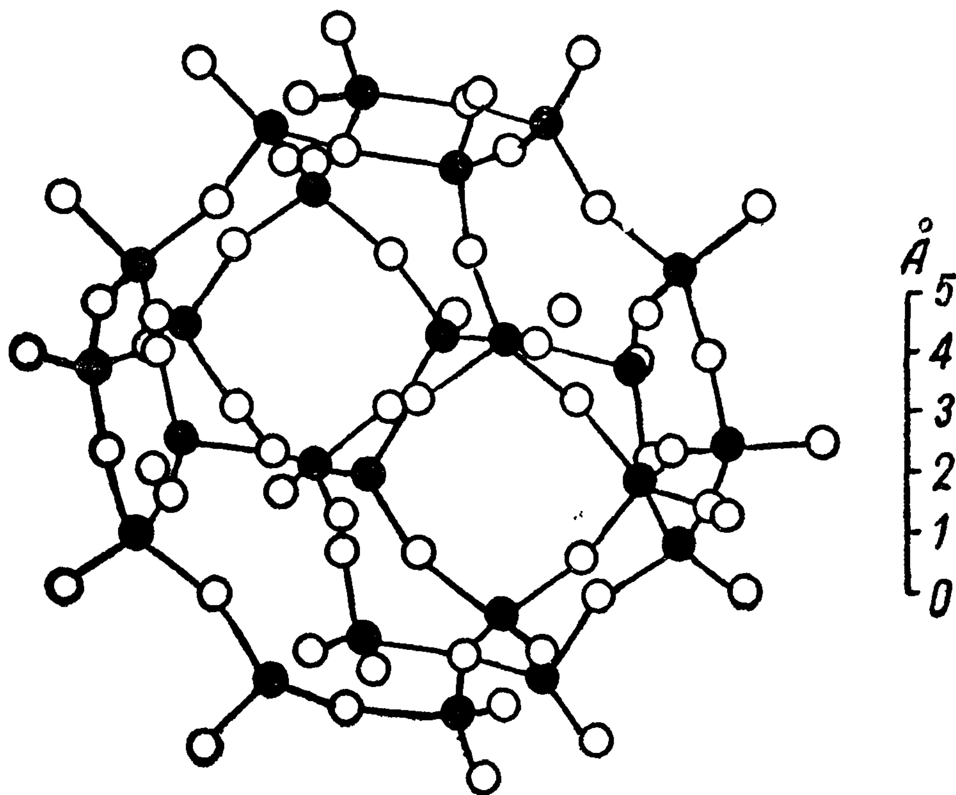


Рис. 170. Силикатная часть кристаллической решетки ультрамарина.

Формулы строения ультрамаринов, предложенные разными исследователями, являются гипотетическими и представляют в настоящее время только исторический интерес.

Рентгенографическое исследование различных ультрамаринов показало, что все они, независимо от цвета и состава, имеют одинаковую кристаллическую решетку, такую же, как натуральный ультрамарин из ляпис-лазури [51].

Кристаллическая решетка ультрамарина может быть изображена в виде сетки из тетраэдров SiO_4 и AlO_4, образующей замкнутые внутренние полости, в которых помещаются ионы натрия и серы (рис. 170). Часть этих ионов закреплена, а часть находится в «блуждающем» состоянии. В этой решетке тетраэдры SiO_4 и AlO_4 могут взаимно заменять друг друга, а число «блуждающих» ионов колеблется в известных пределах; наконец, ионы натрия и серы могут быть замещены полностью или частично ионами других элементов. Такое представление о строении ультрамарина хорошо объясняет ряд свойств указанных соединений.

Для объяснения окраски ультрамаринов было предложено много гипотез. Наиболее распространенной была гипотеза, по которой окраска ультрамаринов обусловлена наличием в них коллоидно-растворенной серы. Высказывалось также предположение,

что цвет ультрамаринов зависит от наличия в молекулах определенных групп элементов, например S_2O_3 или Al_2S_2 [52, 53].

В настоящее время можно считать установленным, что цвет ультрамаринов обусловлен двумя факторами: строением кристаллической решетки и характером связи в ней между натрием и серой. Если извлечь из ультрамарина, обрабатывая его кипящим этиленхлоргидрином, весь натрий, то сера останется незатронутой, но ультрамарин потеряет окраску и перейдет в аморфное вещество. Из этого можно сделать вывод, что окраска ультрамаринов объясняется наличием не одной только серы. Однако характер связи между натрием и серой остается до настоящего времени недостаточно выясненным [54].

Сера в ультрамарине может быть заменена селеном и теллуром, а натрий — калием, литием, серебром, кальцием и др. Для этой цели ультрамарин нагревают с водными растворами соответствующих солей, сплавляют его с нитратами этих солей и т. д. Продукты, которые могут быть получены из натриево-серных ультрамаринов замещением в них натрия другими металлами, — вещества неокрашенные и практического значения не имеют. Ультрамарины, в которых сера замещена селеном или теллуром, также не употребляются.

Независимо от состава, ультрамарины относительно стойки к действию щелочей и чрезвычайно легко разрушаются водными растворами кислот, даже органических. Под понятием «устойчивость ультрамарина» подразумевают его способность противостоять некоторое время без заметного изменения цвета действию раствора сульфата алюминия.

Влияние кремния и серы на качество ультрамарина отчетливо сказывается только при значительном изменении содержания этих компонентов.

Малокремнистый и малосернистый ультрамарин $Na_7Al_6Si_6S_2O_{24}$ представляет собой светло-синий пигмент с низкой интенсивностью, совершенно неустойчивый к действию раствора сульфата алюминия. Многокремнистый и многосернистый ультрамарин $Na_6Al_4Si_6S_4O_{24}$ представляет собой темно-синий пигмент, обладающий высокой интенсивностью и относительно высокой устойчивостью к действию раствора сульфата алюминия.

Качество ультрамарина как пигмента определяется его цветом и интенсивностью, а для производства художественных красок, кроме того, и лессирующей способностью.

Важнейшим свойством ультрамарина является интенсивность, определяющая его экономичность, так как чем интенсивнее ультрамарин, тем меньше его нужно затратить при смешении с белыми веществами. По признаку интенсивности ультрамарин делят на сорта или марки.

Цвет и интенсивность ультрамарина зависят от двух факторов — от качества исходного полуфабриката и степени измельче-

ния готового продукта. Интенсивность ультрамарина и его лессирующая способность растут с повышением степени дисперсности.

Все сорта синего ультрамарина мало укрывисты, стойки к действию света и не обладают антикоррозионными свойствами.

Поскольку многосернистый ультрамарин обладает значительно большей интенсивностью, чем малосернистый, последний в настоящее время не производят.

Синий ультрамарин употребляют для устранения в белых пигментах, например в извести, меле, цинковых белилах, литопоне и др., желтого оттенка; с той же целью его применяют в производстве бумаги и сахара, а также для подсинивания белых тканей.

В масле ультрамарин лессирует, поэтому в чистом виде его применяют преимущественно для производства художественных красок. В смеси с другими пигментами им пользуются для производства разнообразных колерных масляных красок и эмалей, для окраски резины, обоев и т. д.

На рис. 171 показан ультрамарин под электронным микроскопом.

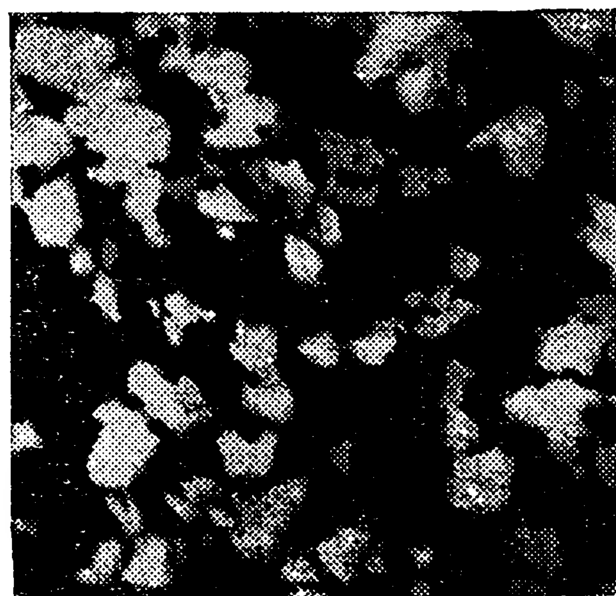


Рис. 171. Ультрамарин под электронным микроскопом (× 5500).

Химические основы процесса

Ультрамарин представляет собой алюмосиликат, содержащий натрий и серу и обладающий специфической кристаллической решеткой.

В качестве исходного алюмосиликата для получения ультрамарина применяют каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. При прокаливании в присутствии сульфидов натрия, которые образуются в ультрамариновой шихте, каолиновая кристаллическая решетка перестраивается в ультрамариновую.

Состав ультрамарина может колебаться в широких пределах в зависимости от состава исходной шихты.

Введением кремнекислоты можно менять в шихте, а следовательно и в готовом ультрамарине, молекулярное отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ от 2 до 3. В чистом каолине это отношение равно 2. При $SiO_2 : Al_2O_3 = 3$ шихта при прокаливании шлакуется.

Количество серы в ультрамарине также зависит от соотношения количеств натрия и серы в исходной шихте. При молекулярном отношении в шихте $Na : S = 2$ получаются ультрамарины, содержащие в молекуле 2 атома серы; при увеличении в шихте относительного содержания серы ее содержание в ультрамарине возрастает и может повыситься до 4 атомов в молекуле.

Ультрамарины различают, кроме того, по содержанию в них натрия.

Малосернистые и малокремнистые ультрамарины, получаемые из шихты, в которой молекулярное отношение $SiO_2 : Al_2O_3 \approx 2$, можно расположить по примерному содержанию в них натрия в следующий ряд:



$Na_{10}Al_6Si_6S_2O_{24}$	$Na_8Al_6Si_6S_2O_{24}$	$Na_7Al_6Si_6S_2O_{24}$
белого цвета	зеленого цвета	синего цвета

При обжиге такой шихты сначала образуется неустойчивый белый ультрамарин, выделить который в чистом виде не удается. Затем белый ультрамарин переходит в зеленый. Для получения синего ультрамарина зеленый ультрамарин смешивают с некоторым количеством серы и подвергают смесь вторичному обжигу в окислительной среде. При вторичном обжиге часть натрия, входящего в состав ультрамариновой частицы, вследствие воздействия на нее кислорода и SO_2, образующейся в результате горения серы, превращается в сульфат натрия:



$$2Na_8Al_6Si_6S_2O_{24} + SO_2 + O_2 \longrightarrow 2Na_7Al_6Si_6S_2O_{24} + Na_2SO_4$$

Многосернистые и многокремнистые ультрамарины, получаемые из шихты с отношением $Na : S$, соответствующим сульфиду $Na_2S_{3-3,5}$, и отношением $SiO_2 : Al_2O_3 = 2,5—3$, по содержанию в них натрия можно расположить в ряд:



$Na_6Al_4Si_6S_4O_{24}$	$Na_5Al_4Si_6S_4O_{23}$	$Na_3Al_4Si_6S_4H_3O_{23}$
синего цвета	фиолетового цвета	красного цвета

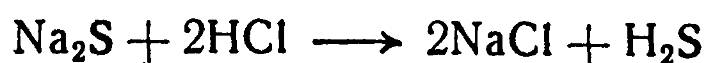
В этом ряду отщепление натрия достигается обработкой ультрамарина смесью хлора и хлористого водорода. Для перевода синего ультрамарина в фиолетовый такую обработку производят при 260°, для перевода фиолетового ультрамарина в красный — при 130—135°. Вместо смеси хлора и хлористого водорода можно применять пары азотной кислоты.

Возможен и обратный перевод ультрамаринов из одного вида в другой путем восстановительного процесса. В случае обработки синего ультрамарина водородом при 400° получается весьма слабо окрашенный продукт, причем содержание натрия в нем остается таким же, каким оно было в исходном синем ультрамарине. Обесцвеченные продукты сохраняют характерную для ультрамаринов кристаллическую решетку и легко окисляются обратно в синий ультрамарин.

Таким образом, при переводе одного вида ультрамарина в другой окислением происходит последовательное отщепление натрия; при обратном восстановлении содержание натрия в продуктах остается неизменным. Но в обоих случаях происходит изменение характера связи между натрием и серой. При разложении кислотой белого ультрамарина вся содержащаяся в нем сера выделяется в виде сероводорода; из зеленого ультрамарина при разрушении его кислотой половина серы выделяется в виде сероводорода и половина — в виде элементарной серы; из синего ультрамарина

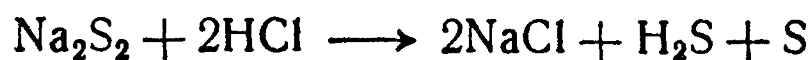
только четвертая часть серы выделяется в виде сероводорода и три четверти — в виде элементарной серы. При разложении кислотой фиолетового и красного ультрамаринов вся сера выделяется в виде элементарной.

Из всего этого можно сделать вывод, что сера связана с натрием в белом ультрамарине в виде моносульфида:



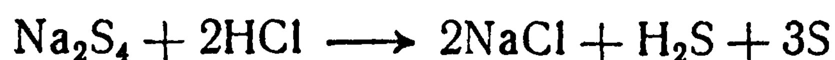
$$Na_2S + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2S$$

в зеленом — в виде дисульфида:



$$Na_2S_2 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2S + S$$

в синем — в виде тетрасульфида:



$$Na_2S_4 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2S + 3S$$

В фиолетовом и красном ультрамаринах прямой связи между натрием и серой нет.

Таким образом, причина изменения цвета ультрамарина заключается в изменении характера связи между натрием и серой.

Схему процессов, происходящих при обжиге шихты, можно представить следующим образом:

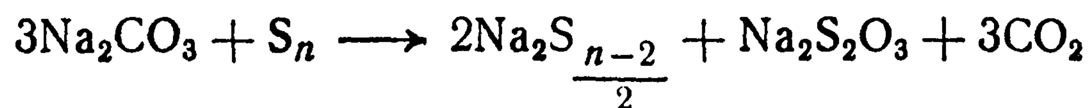
1) образование в результате реакции соды с серой полисульфидов;

2) образование в результате реакции полисульфидов с алюмосиликатами зелено-синего ультрамарина;

3) окисление зелено-синего ультрамарина в синий при охлаждении печи; окисление происходит в результате воздействия сернистого газа и кислорода на зелено-синий ультрамарин.

Эта схема несколько упрощена. В действительности при обжиге шихты протекают более сложные процессы [55].

При 150—200° начинается реакция между содой и серой, при которой наряду с сульфидами образуется гипосульфит:



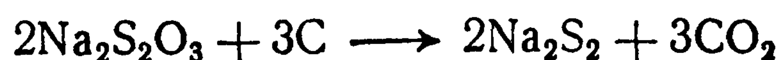
$$3Na_2CO_3 + S_n \longrightarrow 2Na_2S_{\frac{n-2}{2}} + Na_2S_2O_3 + 3CO_2$$

Эта реакция протекает, в основном, при 200—400° и полностью заканчивается при 500°.

Образовавшийся гипосульфит восстанавливается в сульфид сначала серой, а при 400—500° также и углеродом:



$$2Na_2S_2O_3 + 3S \longrightarrow 2Na_2S_2 + 3SO_2$$



$$2Na_2S_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Na_2S_2 + 3CO_2$$

Кроме того, при высокой температуре гипосульфит может разлагаться:



$$4Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_5 + 3Na_2SO_4$$

Если в печи имеется свободный кислород, то, проникая через поры внутрь тиглей, он окисляет серу в сернистый газ, а полисульфиды и гипосульфит — в сульфат натрия.

Восстановитель до температуры 400° в реакции не участвует. Главная его масса окисляется в двуокись углерода в интервале температур 400—550° за счет восстановления кислородных соединений серы.

Наряду с окислением серы в сернистый газ идет ее испарение из тиглей. Динамика угара серы характеризуется кривой, приведенной на рис. 172.

Образовавшиеся сульфиды натрия вступают в реакцию с алюмосиликатами уже при температуре порядка 400°, но до 700° эта реакция протекает очень медленно. На рис. 173 приведены кривые, показывающие содержание натрия и серы в алюмосиликатной части промежуточных продуктов обжига, отобранных при разных температурах. Из кривых видно, что образование алюмосиликатов, содержащих серу и натрий, начинается уже примерно с 400°. Продукты, получаемые при 400°, однако, не окрашены и, вероятно, не обладают кристаллической решеткой ультрамарина. Лишь при температуре порядка 700° реакция соединения сульфидов с алюмосиликатами резко ускоряется, причем образуется продукт, окрашенный в зелено-синий цвет.

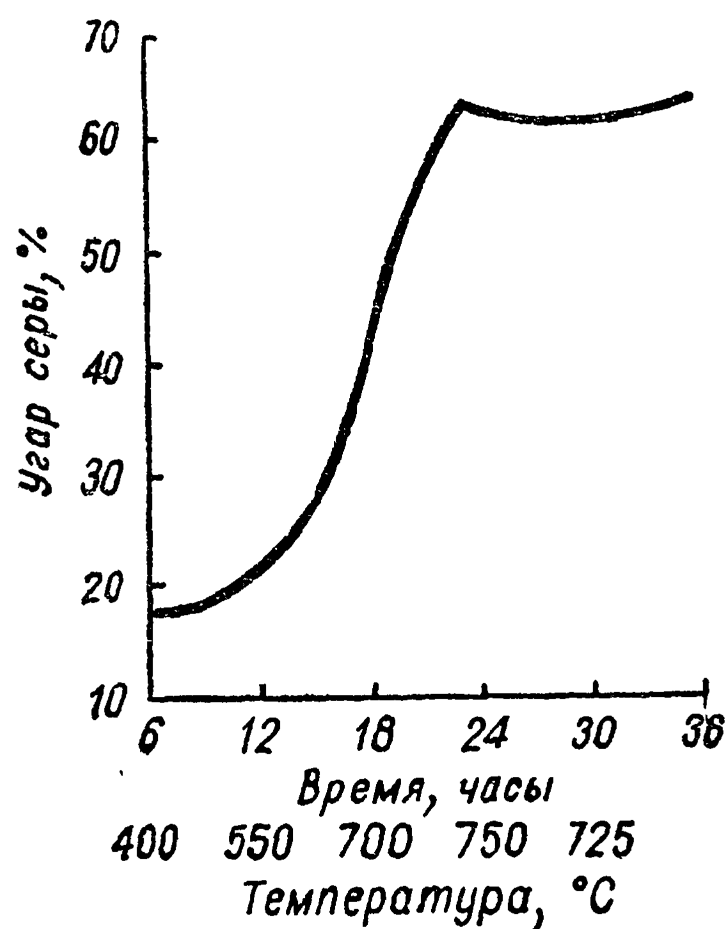


Рис. 172. Угар серы во время обжига ультрамариновой шихты.

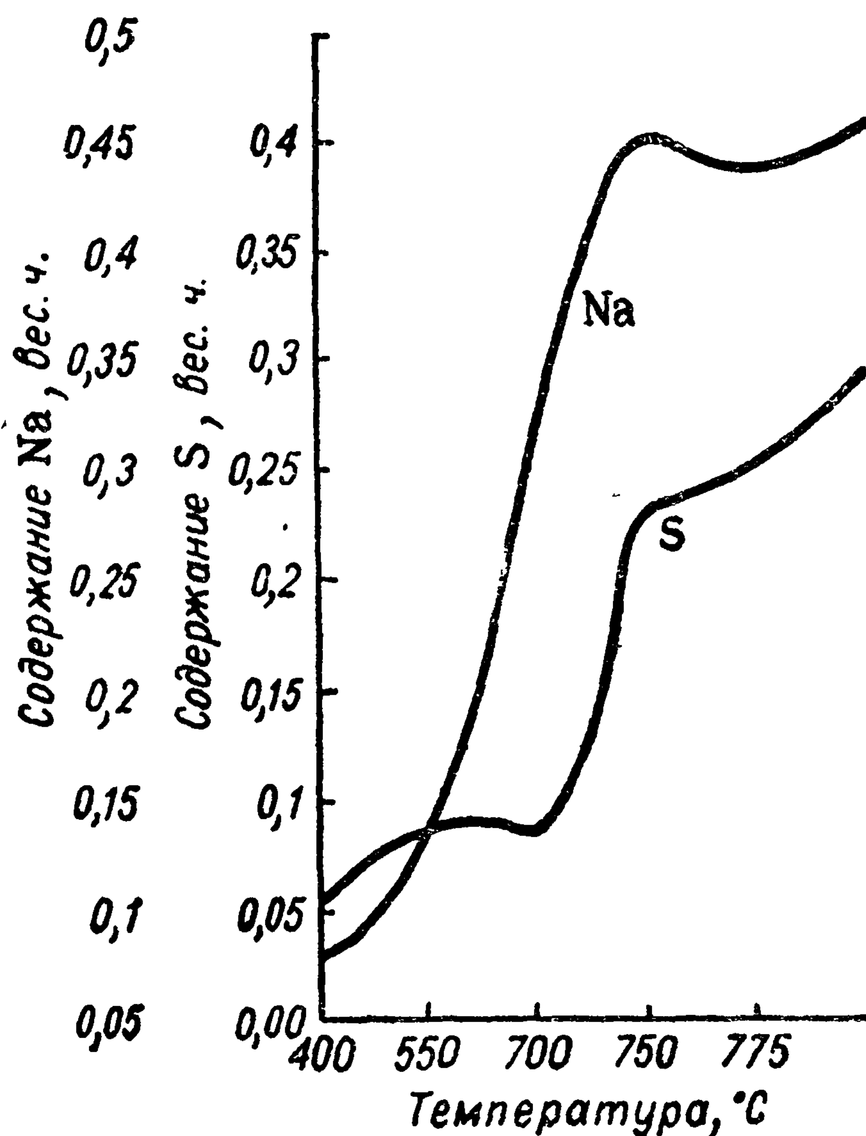


Рис. 173. Содержание натрия и серы в алюмосиликатной части промежуточных продуктов обжига ультрамариновой шихты.

Переход зелено-синего ультрамарина в синий не сопровождается заметным изменением его химического состава. Протекающие при этом процессы, по-видимому, сводятся к изменению характера связи между серой и натрием в ультрамариновой решетке. Тем не менее этот переход может происходить только в окисли-

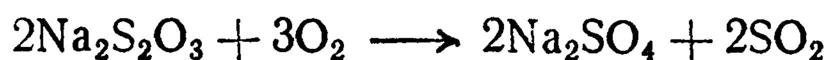
тельной среде при наличии в атмосфере печи свободного кислорода и сернистого газа.

Аналогичный процесс перехода малосернистого зеленого ультрамарина в синий является процессом окисления и сопровождается отщеплением натрия под действием сернистого газа и кислорода.

При температурах выше 500° зелено-синий ультрамарин весьма устойчив к действию кислорода и сернистого газа: он не окисляется в синий и не разрушается. При температурах ниже 500° зелено-синий ультрамарин неустойчив: при наличии в газовой среде сернистого газа и кислорода он переходит в синий ультрамарин. Для превращения зелено-синего ультрамарина в синий требуется невысокая концентрация кислорода; при повышении содержания кислорода в газовой среде зелено-синий ультрамарин разрушается, давая белый продукт [56].

Если зелено-синий полуфабрикат подвергнуть при температуре ниже 500° непосредственному кратковременному воздействию воздуха при перемешивании, то он быстро переходит в синий ультрамарин, но при этом получается пигмент низкого качества; после размола он имеет зеленоватый оттенок и низкую интенсивность.

Во время охлаждения печи параллельно с процессом превращения зелено-синего ультрамарина в синий протекает реакция окисления полисульфидов и гипосульфита, остающихся в большом избытке после образования зелено-синего ультрамарина. Пробы, отбираемые во время охлаждения печи до 450°, не содержат сульфата натрия. В температурном интервале 750—450° действие кислорода сводится к окислению серы полисульфидов в сернистый газ и образованию гипосульфита. Ниже 450° гипосульфит окисляется в сульфат по реакции:



$$2Na_2S_2O_3 + 3O_2 \longrightarrow 2Na_2SO_4 + 2SO_2$$

Одним из важнейших моментов в технологии производства ультрамарина является степень спекания полуфабриката в процессе обжига, которая зависит от ряда условий: от температуры и длительности ее воздействия, состава шихты и содержания примесей в отдельных компонентах. Спекание усиливается при повышении температуры и длительности ее воздействия, при повышенном содержании кремнистой добавки в шихте, а также при наличии в сырье окислов железа.

Если промежуточный зелено-синий ультрамарин спекается слишком сильно, то его окисление в синий происходит только по поверхности агрегатов, так как кислород и сернистый газ плохо проникают во внутренние зоны и агрегаты остаются внутри зелено-синими. При размоле такой продукт приобретает некрасивый зеленоватый оттенок, так как вместе с синими поверхностными слоями агрегатов размалываются и зелено-синие ядра. Кроме того, слишком

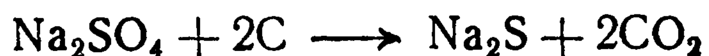
сильно спекшийся продукт при размоле плохо диспергируется и поэтому имеет низкую интенсивность.

Слишком слабое спекание полуфабриката также приводит к понижению его качества. В рыхлую массу недостаточно спекшегося промежуточного зелено-синего продукта проникает избыток кислорода, который при 500—100° разрушает полуфабрикат, в результате чего образуется брак.

Технологический процесс

По характеру применяемого сырья различают два способа производства ультрамарина: сульфатный и содово-серный.

Сульфатный способ заключается в обжиге шихты, состоящей из каолина, сульфата натрия и угля или другого восстановителя. Сущность этого процесса сводится к двум реакциям: восстановлению сульфата натрия углем при 900° в моносульфид



$$Na_2SO_4 + 2C \longrightarrow Na_2S + 2CO_2$$

и последующему взаимодействию между моносульфидом натрия и каолином, в результате которого образуется зеленый ультрамарин.

Для получения синего ультрамарина зеленый ультрамарин смешивают с небольшим количеством серы и подвергают вторичному обжигу в окислительной среде.

По сульфатному способу синий ультрамарин в настоящее время не производят, так как при этом приходится применять двухкратный обжиг, а получаемый малосернистый ультрамарин обладает относительно низкой интенсивностью.

Содово-серный способ заключается в обжиге шихты, состоящей из каолина, соды, серы и угля или другого восстановителя (каменноугольного пека, канифоли и т. п.). К каолину часто добавляют кремнекислоту в виде молотого кварца или инфузорной земли. По этому способу можно получать ультрамарины различной степени кремнистости и сернистости.

По типу печей, применяемых для обжига ультрамарина, различают тигельный и муфельный способы производства. По первому способу шихту обжигают в шамотных тиглях вместимостью 3—7 *кг*. Тигли для обжига устанавливают рядами в пламенную печь. При муфельном способе шихту загружают в муфели емкостью примерно 1 *т*.

На практике применяют оба способа. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Большее распространение имеет тигельный способ, так как при одинаковом объеме печи в тигельную печь вмещается значительно большее количество шихты, чем в муфельную. Кроме того, производительность тигельных печей значительно больше муфельных еще и потому, что процесс обжига шихты в тигельной печи протекает гораздо быстрее. Так, на-

пример, подъем температуры в тигельной печи среднего размера (1500—1800 тиглей) продолжается 30—35 час., а медленное ее охлаждение в закрытом состоянии — так называемый процесс томления, во время которого происходит окисление зелено-синего промежуточного продукта в синий ультрамарин, — 6—12 дней. Обжиг же в муфельной печи продолжается 50—60 час., а томление — до 20 дней и больше.

Принципиальной разницы между тигельным и муфельным способами производства ультрамарина нет, но в технических деталях они различны. В частности, различны условия загрузки и выгрузки печей, продолжительность отдельных стадий обжига шихты и температурный режим.

При обжиге шихты в муфелях температуру в печи поднимают примерно до 800°, тогда как в тигельных печах температура во время обжига не превышает 750—770°. Объясняется это тем, что в муфельную печь загружают бо́льшее количество шихты и для нагревания ее до температуры реакции приходится поддерживать более высокую температуру в течение более продолжительного времени. Вследствие же высокой температуры в печи количество добавляемой окиси кремния следует ограничивать отношением $SiO_2 : Al_2O_3 = 2{,}5$, так как при большем содержании кремнекислоты шихта, прилегающая к стенкам муфеля, шлакуется. При тигельном способе производства отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ в шихте обычно доводят до 2,7—2,8, а в некоторых случаях даже до 3—3,1. Обжигать шихту с отношением $SiO_2 : Al_2O_3 = 3—3{,}1$ нужно с особой осторожностью, так как при этом она легко спекается и шлакуется.

Процесс производства ультрамарина из содово-серной шихты тигельным способом может быть разделен на две основные стадии: производство ультрамарина-полуфабриката и переработка полуфабриката в пигмент.

Производство ультрамарина-полуфабриката

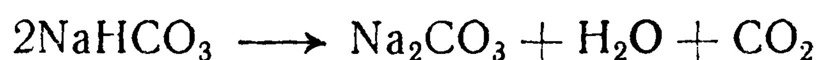
Составление и размол шихты. В качестве алюмосиликата применяют каолин или глину. По химическому составу они представляют собой силикаты $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Каолин не должен содержать заметных количеств посторонних примесей. Наиболее вредной примесью являются окислы железа, вызывающие образование трудноизмельчаемых шлаковых частиц, которые придают пигменту темный оттенок.

В качестве кремнистой добавки в шихту вводят инфузорные земли, кварцевый песок или другие материалы, богатые кремнекислотой. Вредной примесью для кремнистых добавок, так же как и для каолина, являются окислы железа. Несмотря на присутствие большого количества примесей, инфузорная земля имеет перед кварцевым песком то преимущество, что она значительно легче

измельчается. Кроме того, реакция ультрамаринообразования протекает в шихте, составленной с инфузорной землей, быстрее, чем в шихте с добавкой кварцевого песка.

Кальцинированная сода, применяемая для производства ультрамарина, не должна содержать бикарбоната натрия, так как последний при нагревании выделяет воду:



$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

а пары воды частично разрушают образовавшиеся сернистые соединения:



$$Na_2S + H_2O \longrightarrow Na_2O + H_2S$$

Сера должна иметь небольшую зольность, особенно если в состав золы входят окислы железа.

Кроме этих видов сырья в состав шихты вводят еще восстановитель — каменноугольный пек, древесный уголь или канифоль. Роль этих веществ заключается в восстановлении кислородных соединений серы, образующихся при реакции соды с серой.

Каменноугольный пек должен иметь относительно высокую температуру размягчения, так как при размоле в шаровых мельницах шихта разогревается. Обычно употребляют пек, имеющий точку плавления около 70°.

Все материалы для составления шихты должны быть сухими, так как во влажном состоянии они плохо измельчаются и смешиваются; кроме того, влага разлагает образующиеся при обжиге сульфиды с образованием газообразного сероводорода.

До составления шихты каолин и кремнистая добавка подвергаются предварительной сушке, которая производится в трубчатых вращающихся печах, работающих по принципу противотока. В зависимости от производственных условий в процессе сушки каолина удаляется либо только свободная (не связанная химически) влага, либо, кроме того, часть кристаллизационной воды. Полное обезвоживание каолина нецелесообразно, так как это приводит к снижению реакционной способности шихты. При сохранении всей кристаллизационной воды предварительного измельчения каолина не производят. При удалении же примерно половины кристаллизационной воды необходимо измельчить каолин до введения его в шихту.

Инфузорную землю или кварцевый песок сушат до удаления свободной влаги, а затем тщательно измельчают в шаровых мельницах.

Рецептуры ультрамариновой шихты вырабатываются практикой и изменяются в зависимости от условий производства, качества сырья и требований, предъявляемых к готовой продукции. Примерный состав ультрамариновой шихты выражается следующими

величинами при 100% содержании полезного вещества в компонентах:

Каолин	28,0%
Сера	32,0%
Кальцинированная сода	31,0%
Кремнистая добавка	5,5%
Восстановитель	3,5%

Смешение и размол шихты производят обычно в шаровых мельницах периодического действия.

Обжиг шихты. Шихту, полученную смешением всех компонентов, помещают для обжига в шамотные тигли, которые делают пористыми для выхода газов, образующихся в результате реакции. Кроме того, через поры в тигли проникают газы, действие которых, в первую очередь кислорода, на шихту вызывает образование синего ультрамарина. Тигли обычно вмещают 3—7 *кг* шихты. Печь среднего размера вмещает около 1500 тиглей, а большая печь — до 2000—3000 тиглей.

Шихту при набивке в тигли утрамбовывают, чтобы создать тесное соприкосновение частиц, а следовательно более благоприятные условия для реакции между составными частями шихты и менее благоприятные — для испарения ее и окисления.

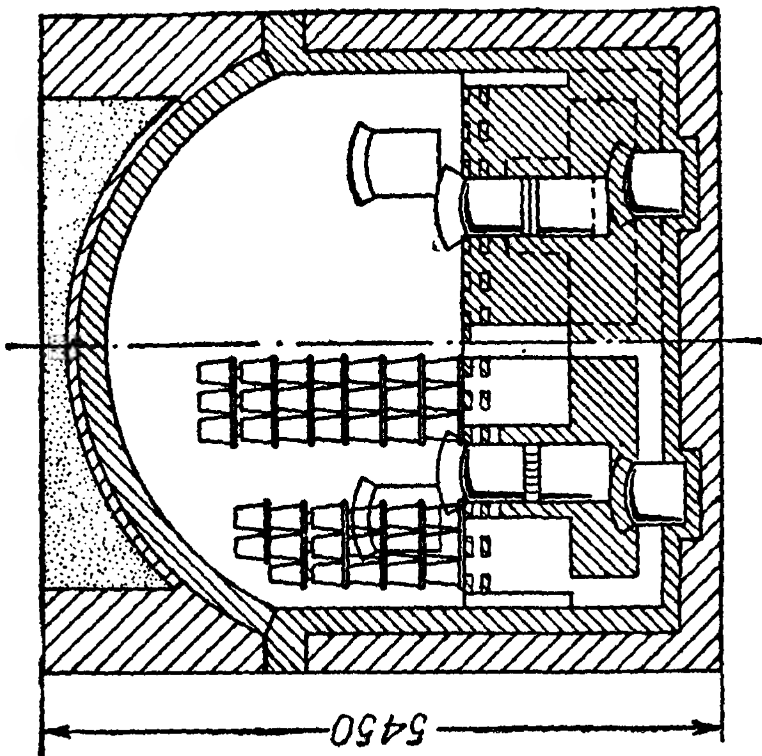
Набитый тигель закрывают либо крышкой, либо другим набитым тиглем, соединяя их открытые части. Место соединения крышки с тиглем или соединения двух тиглей обмазывают смесью глины с песком. Тигли устанавливают в печь рядами, один на другой. В зависимости от размеров печи в вышину ставят от 4 до 7 тиглей.

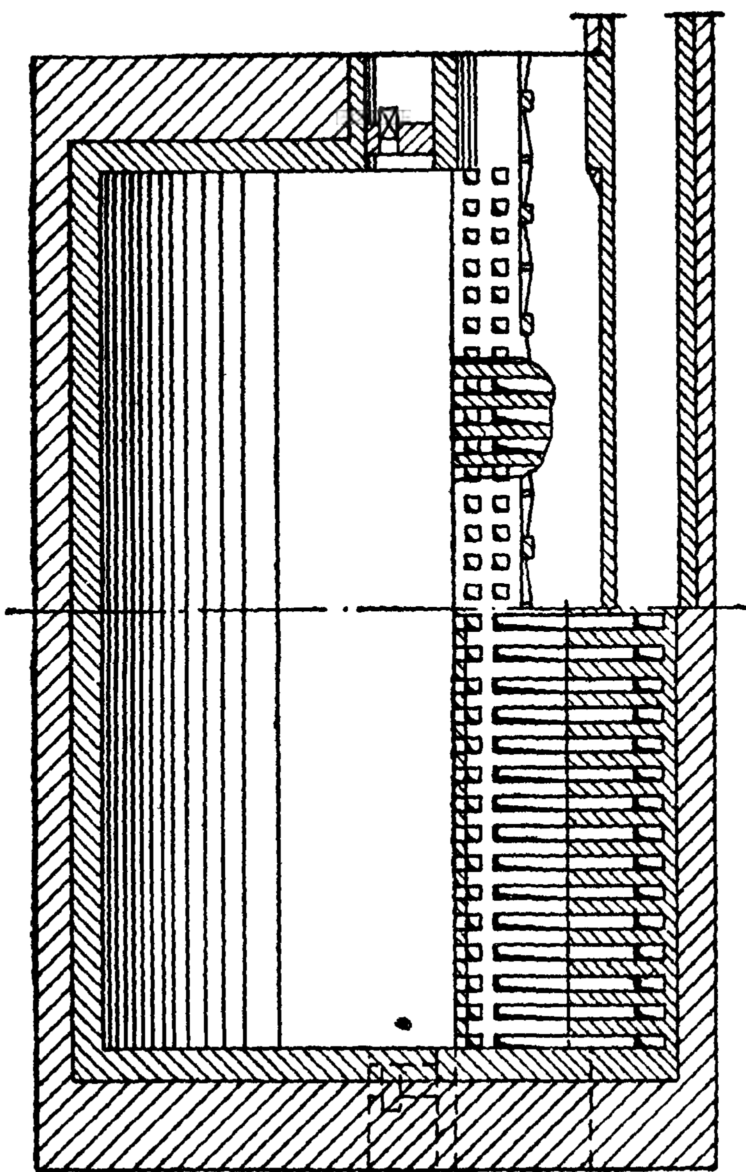
Для обжига шихты в тиглях большей частью применяют печи с обращенным пламенем, т. е. с отводом дымовых газов в нижней части печи. В таких печах пламя с колосниковых решеток поднимается к своду, затем направляется вниз и, омывая тигли, уходит в дымоходы, расположенные под подом.

Наилучшая печь для обжига ультрамарина системы Грум-Гржимайло изображена на рис. 174. В качестве топлива для печи употребляют каменный уголь, нефть, генераторный и природный газы.

Процесс обжига делится на три периода.

Первый период характеризуется образованием сернистых соединений натрия и повышением температуры в печи до необходимой для реакции образования ультрамарина. Длительность этого периода, а также конечная температура зависят от конструкции печи, ее размеров, размеров тиглей, а также от состава обжигаемой шихты. При обжиге многосернистой и многокремнистой шихты температуру в печи доводят в первый период примерно до 750°. Длительность этого периода составляет около 2 суток.





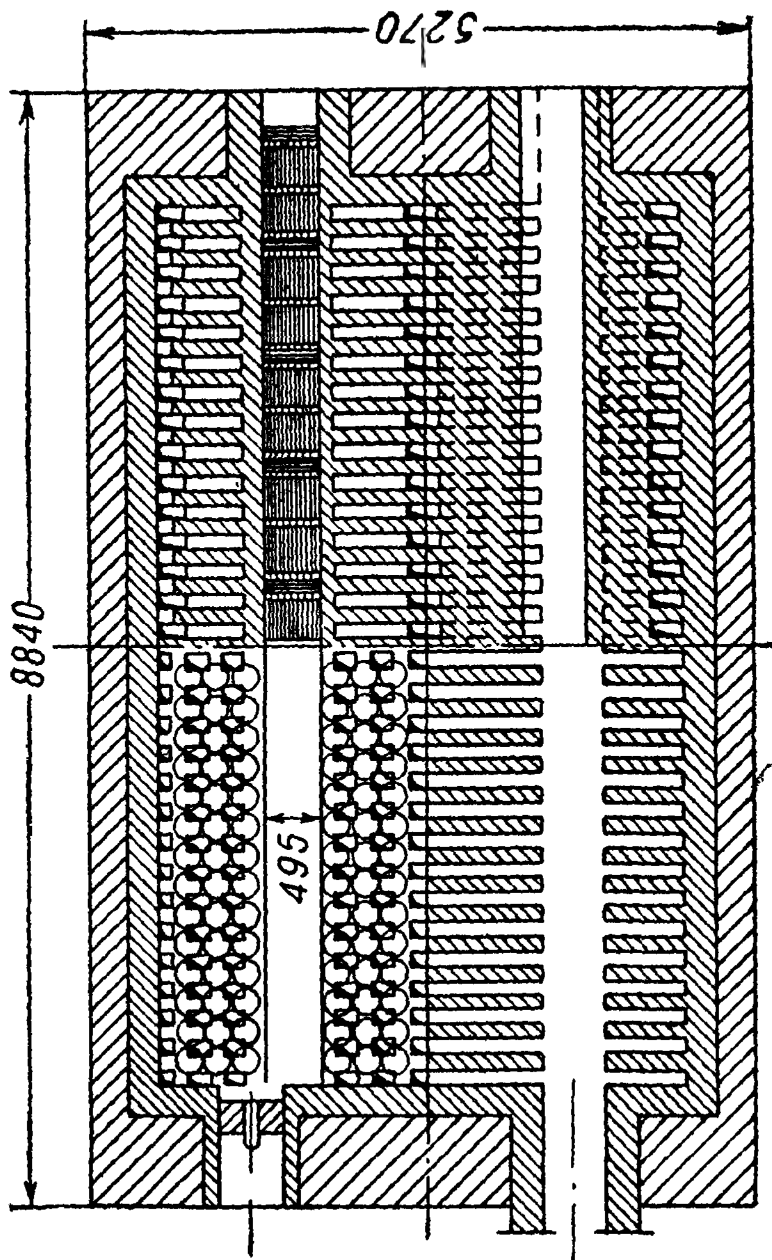


Рис. 174. Печь системы Грум-Гржимайло для обжига ультрамарина.

Обязательными условиями, определяющими правильность обжига в первом периоде, являются: равномерное нагревание всех участков печи и отсутствие значительных количеств свободного кислорода.

В печах конструкции Грум-Гржимайло равномерное нагревание всех участков обеспечивается наличием решетчатого пода, представляющего собой целую систему газоходов, предупреждающих застой в печи холодных газов. Регулирование подачи воздуха производится открытием дверец поддувал и шибера, соединяющего печь с дымовой трубой.

Второй период обжига характеризуется реакцией между сернистыми соединениями, образовавшимися в первом периоде, и алюмосиликатом. В результате этой реакции образуется зелено-синий ультрамарин.

Если обжигается шихта, имеющая высокую реакционную способность, то после поднятия в печи температуры до 725—750° достаточно 2—3 час., чтобы реакция образования ультрамарина завершилась во всех тиглях и во всей массе каждого тигля. При этом в печи целесообразно поддерживать слабоокислительную атмосферу, которая ускоряет реакцию образования ультрамарина. После получения зелено-синей пробы можно прекратить подачу топлива в печь и закончить второй период обжига.

Пробы для определения конца реакции берут периодически при помощи железного щупа на длинной ручке, вставляя его в печь через специальные глазки и пробивая им стенку тигля.

Если обжигается шихта со слабой реакционной способностью, то температуру в печи приходится поднимать до 770—780° и поддерживать ее до получения зелено-синей пробы в течение 6—9 час., а иногда и дольше. При такой шихте процесс образования ультрамарина целесообразно проводить в восстановительной среде, так как при длительном воздействии кислород, находящийся в печи, может окислить значительную часть сульфидов.

Главная трудность проведения второго периода обжига заключается в определении его длительности и конца.

Третий период обжига состоит в окислении зелено-синего ультрамарина в синий и избыточных полисульфидов и гипосульфита — в сульфат натрия. Этот период протекает во время охлаждения печи, которое на производстве называют томлением.

Для создания слабого газообмена печь отделяют от дымовой трубы шибером, закрывают дверцы печи, поддувало, глазки и обмазывают все щели глиной. Газообмен между печью и атмосферой в таких условиях происходит только через поры кирпичной кладки. В этот период концентрация кислорода в печи должна находиться в пределах 2—3%.

На процесс окисления зелено-синего ультрамарина влияет, кроме концентрации кислорода в печи и степени спекания ультрамарина, газопроницаемость (пористость) тиглей.

Скорость окислительных процессов в период томления зависит также от скорости остывания печи, т. е. от ее объема и толщины кладки. Чем быстрее остывает печь, тем быстрее, при прочих равных условиях, завершается переход зелено-синего ультрамарина в синий и окисление полисульфидов и гипосульфита в сульфат натрия.

Таким образом, режим обжига должен быть установлен в зависимости от реакционной способности шихты, газопроницаемости тиглей и кладки и скорости остывания печи. Вследствие этого правильное проведение обжига представляет значительные трудности и требует большого опыта [57].

Получаемый в результате обжига шихты полуфабрикат представляет собой смесь нерастворимого в воде ультрамарина с водорастворимыми солями, количество которых составляет 20—30% от веса полуфабриката. В хорошо окисленном продукте растворимые соли состоят, в основном, из сульфата натрия с небольшой примесью гипосульфита. В недостаточно окисленном продукте содержится некоторое количество полисульфидов.

Переработка полуфабриката в пигмент

Полуфабрикат, выгружаемый из печей, еще до направления его на переработку подвергается сортировке по визуальному определению цвета. Хорошо окрашенная синяя часть продукта идет на производство высших сортов ультрамарина. Синий продукт с зеленым оттенком направляется на производство низших сортов ультрамарина и синьки. Бледно-голубой и серо-белый продукты подвергаются обжигу с добавкой серы и восстановителя. Спекшаяся остеклившаяся шихта в переработку не идет.

Переработка полуфабриката для малярных целей заключается в процессах промывки, сушки и размола. Для получения высококачественных ультрамаринов, идущих на производство художественных красок или для подсинивания сахара, дополнительно проводится мокрая классификация материала с целью выделения из него наиболее дисперсных и чистых фракций.

Промывка. Ультрамариновый полуфабрикат обладает пористой структурой и хорошо фильтруется, в связи с чем его можно фильтровать и промывать как на корзинчатых центрифугах, так и методом репульпации с фильтрацией на барабанных вакуум-фильтрах. Соли, имеющиеся в полуфабрикате, очень легко и быстро переходят в раствор при 20—30°.

При использовании для промывки полуфабриката корзинчатой центрифуги с верхней выгрузкой и диаметром корзины 1300 *мм* производительность составляет около 250 *кг* за 1 час.

Количество солей, остающихся в полуфабрикате после промывки, не должно превышать 0,5—1,0%, влажность материала — 20—25%.

Сушка. Сушку ультрамарина проводят в барабанных сушилках с прямым обогревом топочными газами. Во избежание разрушения ультрамарина горячими топочными газами процесс сушки ведут, в зависимости от скорости прохождения материала, при температуре 150—200° на выходе из сушилки.

Применяют также камерные сушилки, обогреваемые паром.

Конечная влажность просушенного материала не должна превышать 0,5%.

Размол. Основное свойство, определяющее качество ультрамарина, — его интенсивность, находится в прямой зависимости от степени дисперсности; поэтому размол ультрамарина является важнейшей операцией процесса обработки полуфабриката. Малярный ультрамарин с интенсивностью 1,4—1,5 получают путем сухого размола промытого полуфабриката в шаровых мельницах периодического действия. В качестве мелющих тел используется морская галька. Длительность размола в мельницах емкостью ~6,0 $м^3$, вмещающих около 2 *т* ультрамарина, составляет 10—12 час.

Получить непосредственно путем размола ультрамарин высших сортов с интенсивностью около 2 невозможно. Эти продукты готовятся из ультрамарина с интенсивностью 1,4—1,5 путем выделения из него мокрым способом мелких фракций.

В последнее время в производстве ультрамарина начали применять вибромельницы.

Новое в производстве ультрамарина

Обжиг шихты является основным процессом в производстве ультрамарина, аппаратурное же оформление его крайне несовершенно.

Процесс обжига отличается большой длительностью, низким коэффициентом полезного действия печей, непостоянным температурным режимом по рабочему объему печей, тяжелыми и антисанитарными условиями труда, улучшить которые почти невозможно. Ультрамариновый полуфабрикат после обжига получается неоднородным и нуждается в ручной сортировке для отделения неисправимого брака, а также брака, требующего переработки.

В последние годы опубликованы работы, предлагающие более совершенные методы получения ультрамарина [58—60].

В СССР проведены исследования, вносящие коренные изменения в технологию производства ультрамарина; на основе этих исследований спроектирована и пущена опытная установка [61, 62].

Отличительной особенностью нового способа является механизация процесса обжига, при которой исключаются применение тиглей и связанные с этим ручные операции. Обе стадии обжига — получение зеленого полуфабриката и его окисление в синий ультрамарин — проводятся раздельно и в различных по конструкции аппаратах.

Печь для получения зеленого полуфабриката состоит из блока вертикальных камер, обогреваемых через боковые стенки дымовыми газами; эти газы поступают из выносной топки (в которой сжигается генераторный или природный газ) и движутся по вертикальным дымоходам, соединенным снизу и сверху в коллекторы. Движение (прасос) газов по системе топка — печь — дымоходы производится с помощью дымососа.

Удаление газов из реакционного пространства по мере их накопления и повышения давления осуществляется с помощью трубы, соединяющей камеру с атмосферой.

Примерные размеры камер: высота 3,0 *м*, длина 2,0 *м*, ширина сверху 0,25 *м*, ширина снизу 0,35 *м*. Загрузка шихты в камеры производится сверху с помощью питателя, а выгрузка зеленого полуфабриката — снизу через подвижной под. В каждую камеру помещается ~1200 *кг* шихты. Длительность обжига составляет ~50 час.

Выгружаемый из печи зеленый полуфабрикат через специальный герметический затвор направляется в печь для окисления, которая представляет собой цилиндрический аппарат с мешалкой. Окисление происходит при постоянном размешивании и организованной подаче воздуха в реакционную зону печи. Длительность процесса составляет от 4 до 6 час. По окончании окисления продукт с помощью мешалки подается к разгрузочному люку, расположенному в нижней части печи.

Примерные размеры печи: внутренний диаметр 1,2—1,4 *м*, длина 4—5 *м*.

На рис. 175 приведена схема камерной печи, разработанной ГИПИ-4 [63].

Схема получения ультрамарина приведена на рис. 176.

Инфузорная земля сушится в барабанной сушилке *2*, размалывается в шаровой мельнице *3* и поступает в шаровую мельницу *4*. Туда же добавляются сухой каолин, сера, сода и каменноугольный пек. Полученная шихта обжигается в печи *7* и окисляется в печи *8*. Ультрамариновый полуфабрикат выщелачивается водой, промывается репульпацией на вакуум-фильтрах *12*, *14* и направляется для переработки на ультрамарин — малярный или высшего сорта.

Для получения малярного ультрамарина промытый полуфабрикат сушится в барабанной сушилке *15*, размалывается в трубчатой мельнице *17*, упаковывается в мешки и направляется на склад. Для получения ультрамарина высших сортов промытый продукт подвергается мокрому размолу на шаровой мельнице *19*, классифицируется в гидроциклоне *21*, после коагуляции фильтруется на листовом вакуум-фильтре *23*, затем высушивается в гребковой сушилке *25*, упаковывается в мешки и направляется на склад.

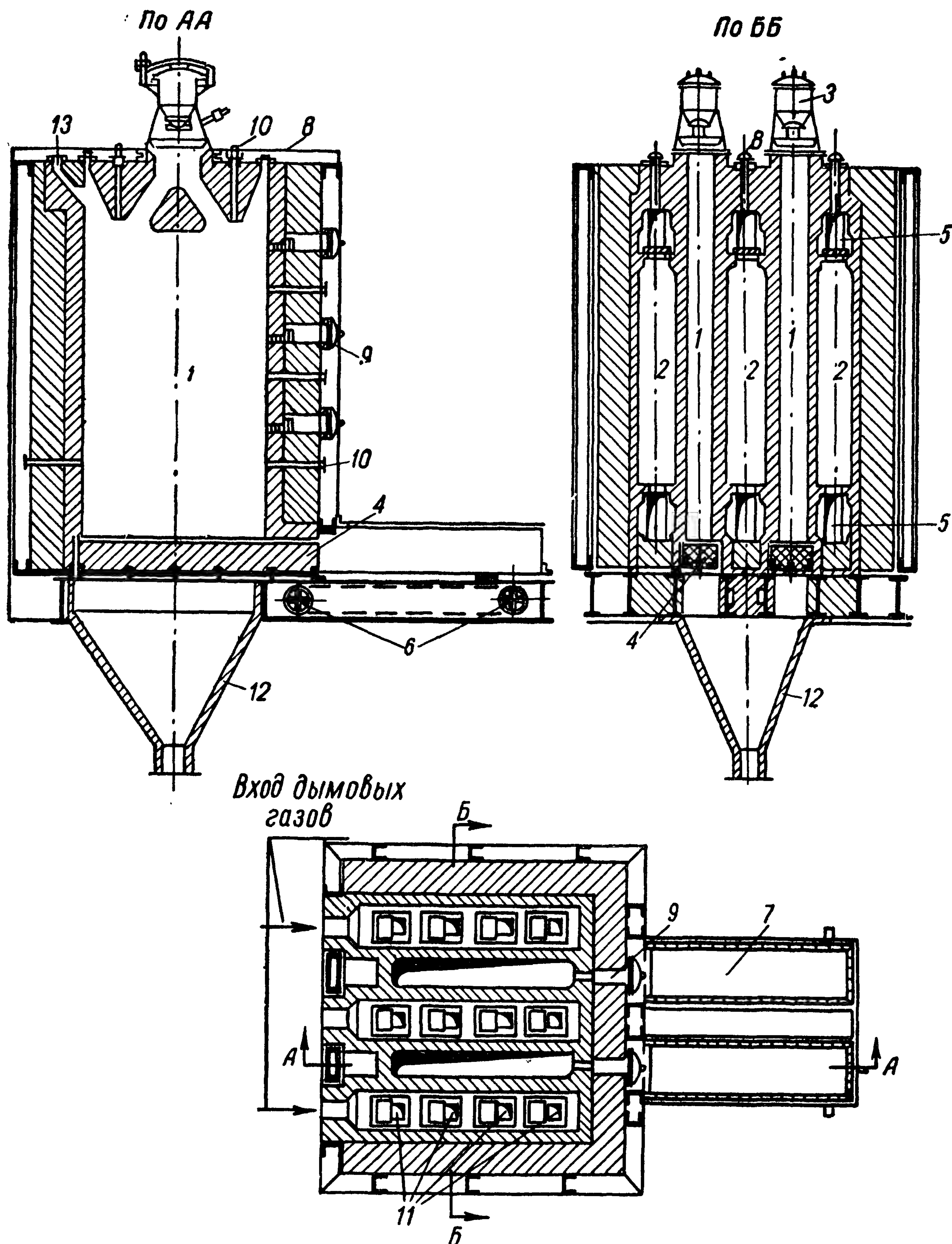


Рис. 175. Камерная печь для обжига ультрамарина:

1 — реакционная камера; *2* — греющий канал; *3* — загрузочный шлюзовой затвор; *4* — скользящий затвор для выгрузки; *5* — сборник-коллектор для отходящих газов; *6* — механизм затворов; *7* — кожух механизма; *8* — шуровочное отверстие; *9* — отверстие для взятия пробы; *10* — отверстие для термопары; *11* — керамические шиберы; *12* — бункер для выгрузки готовой продукции; *13* — отверстие для вывода реакционных газов.

Рис. 176. Схема получения ультрамарина:

1, 5, 9, 16, 24, 26, 28 — бункеры; *2, 15* — сушильные барабаны; *3* — шаровая мельница; *4* — шаровая мельница периодического действия; *6* — загрузочный вагон; *7* — печь для обжига; *8* — печь окислительная; *10, 11, 20* — мешалки; *12, 14* — барабанные вакуум-фильтры; *13, 18* — репульпаторы; *17* — трубчатая мельница; *19* — шаровая мельница мокрого помола; *21* — гидроциклон; *22* — аппарат для кипячения и коагуляции; *23* — листовой вакуум-фильтр; *25* — гребковая вакуум-сушилка; *27* — смесительный барабан; *29* — полуавтомат для мелкой фасовки; *30* — весы; *31* — мешкозашивочная машина; *32* — погрузчик.

По качеству ультрамарин делят в зависимости от назначения на 5 марок:

УХК . . .	ультрамарин	для производства художественных красок
УС	„	для сахарного производства
УМ-1 . . .	„	для производства малярных красок
УМ-2 . . .	„	малярный
УМ-3 . . .	„	малярный

Качество ультрамаринов этих марок должно удовлетворять следующим техническим условиям:

	УХК	УС	УМ-1	УМ-2	УМ-3
Остаток на сите с 10 000 *отв/см*² в %, не более	0,25	0,5	—	—	—
Остаток на сите с 4900 *отв/см*² в %, не более	—	—	0,5	1	3
Интенсивность по сравнению с эталоном, не менее	2	1,8	1,4	1	0,85
Содержание растворимых в воде веществ в %, не более . . .	0,7	1	1,75	2,5	3
Потери при прокаливании в %, не более	2	2	2	2	2
Содержание свободной серы в %, не более	0,05	0,5	0,75	0,75	Не нормируется
Содержание органических красителей, берлинской лазури и сажи	Отсутствие				
Содержание мышьяка в %, не более	Не нормируется	0,06	Не нормируется		

Остаток на сите с 10 000 *отв/см*² для марок УХК и УС и на сите с 4900 *отв/см*² для марок УМ-1 и УМ-2 должен полностью проходить через сито с 1600 *отв/см*²; остаток на сите с 4900 *отв/см*² для марки УМ-3 должен полностью проходить через сито с 900 *отв/см*².

Цвет ультрамарина должен соответствовать утвержденному эталону.

Литература к главам XX—XXVI

1. J. Bohm, Z. anorg. Chem., **149**, 217 (1925).
2. L. Wöhler, J. Dierksen, Z. ang. Chem., **39**, 13 (1926).
3. В. Ипатьев, В. Муромцев, Ber., **60**, 1980 (1927).
4. В. Ипатьев, А. Киселев, Ber., **59**, 1418 (1926).
5. Swarup, Narain, Tewari, Koll. Z., **130**, 123 (1953).
6. A. Simon, Koll. Z., **46**, 61 (1928).
7. C. Wagner, A. Rene, Farben-Ztg., **41**, 881 (1936).
8. Церр, Рюбенкампф, Минеральные пигменты, ОНТИ, 1932.
9. В. Шульц, Никольская, Пенькова, ЖПХ, **6**, 1412 (1929).
10. В. Гусев, авт. свид. 77742, 1949.
11. L. Wöhler, Becker, Z. ang. Chem., **21**, 1600 (1908); **24**, 484 (1911); Farben-Ztg., **29**, 1615 (1924).
12. И. Шапиро, И. Рискин, Технология минеральных пигментов, Госхимиздат, 1939.

13. O. Krause, W. Zhiel, Z. anorg. Chem., **203**, 120 (1931).
14. Natta, Passerini, Gas. chim. ital., **59**, 280, 620 (1929).
15. J. Hedwall, Z. anorg. Chem., **92**, 302 (1915); Ark. Kemi, № 16 (1916).
16. Rüger, Keramische Rundschau, **31**, 88 (1923).
17. Eachern, Chem. Ztg. Repertorum, **35**, 168 (1911).
18. Burgstaller, Abhandl. Deutsch. Naturw. Verein Lotos, **3**, 76 (1912).
19. Natta, Strada, Rend. Accad. Lincei, **7**, 1024 (1929).
20. Natta, Passerini, Rend. Accad. Lincei, **9**, 537 (1929).
21. С. Туманов, Труды сессии ВНИТО о достижениях советской науки в области силикатов, 1949.
22. С. Туманов, ДАН СССР, **57**, 69 (1947).
23. И. Сапгир, Лаки и краски, № 2—3, 12 (1930).
24. А. Агте, З. Голынко, Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. VIII, 1940, стр. 140.
25. В. Скворцова, Т. Макарова, Бюллетень по обмену опытом в лакокрасочной промышленности, № 7 (1955).
26. Англ. пат. 444110, 1934; швейц. пат. 181251, 1936; австр. пат. 144899, 1936; герм. пат. 626738, 1938; 719634 и 723060, 1942; фр. пат. 778290, 802687.
27. В. Гусяцкая, Малярное дело, № 7 (1932).
28. А. Муромцев, Отчеты Завода художественных красок, 1936—1938.
29. Auges, C. r., **150**, 470 (1910).
30. Lux, Naturwis., **1**, 281 (1946); Levi, Gaz. chim. ital., **79**, 630 (1949).
31. И. Рискин, Н. Кирзнер, М. Ситникова, Отчет ГИПИ-4, 1955.
32. В. Гусев, Бюллетень по обмену опытом в лакокрасочной промышленности, № 6—7, 1939, стр. 23.
33. Г. Терло, Бюллетень по обмену опытом в лакокрасочной промышленности, № 1, 1939, стр. 47.
34. И. Рискин, М. Меделяновская, Отчет НИИЛК, 1938.
35. Keggin, Mils, Nature, **137**, 577 (1936).
36. P. Woringer, J. prakt. Chem., **89**, 51 (1914); Chem. Ztg., **35**, 137 (1912); Rose Mineralfarben, 1916; Cherix, диссертация, Лозанна, 1908.
37. E. Muller, Treadwell, J. prakt. Chem., **80**, 170 (1909).
38. И. Рискин, М. Меделяновская, ЖПХ, **12**, 1109 (1939).
39. K. Messner, Z. anorg. Chem., **9**, 126 (1898); Reindel, J. prakt. Chem., **109**, 38 (1867).
40. K. Hoffmann et al., Lieb. Ann. Chem., **337**, 1 (1904); **340**, 267 (1905); **343**, 364 (1905); **352**, 54 (1907).
41. E. Muller, J. prakt. Chem., **79**, 81 (1909); **84**, 353 (1911); **90**, 119 (1914); **104**, 241 (1922).
42. H. Weiser, O. Milligan, J. phys. Chem., **45**, 761 (1941).
43. Battacharya, Dharr, J. Indian Chem. Soc., **12**, 143 (1935); **18**, 8 (1941); **28**, 141 (1951).
44. Emschwiller, C. r., **238**, 1414 (1954).
45. D. Davidson, L. Welo, J. phys. Chem., **321**, 1191 (1928); D. Davidson, J. Chem. Educ., **14**, 277 (1937).
46. С. Горловский, авт. свид. 118491, 1957; М. Штерн, Химия и хим. пром., № 5 (1959).
47. И. Рискин, ПОХ, **5**, 636 (1938).
48. Пат. США 2266516; 2275929; 2288309; 2329364; 2342429; 2357296.
49. K. Hoffmann, Ultramarin, Braunschweig, 1902.
50. L. Bock, Die Konstitution der Ultramarin, Braunschweig, 1924.
51. Jager, Meller, Zbl., **1923**, I, 1903; **1927**, II, 1785.
52. W. Ostwald, Koll. Z., **16**, 145 (1915).
53. Rohland, Koll. Z., **16**, 145 (1915).
54. K. Leschevski, Z. ang. Chem., **48**, 533 (1935).
55. Я. Гуревич, И. Мельников, Отчет НИИЛК, 1936.
56. Я. Гуревич, Б. Сабунаев, Я. Пинкензон, Отчет НИИЛК, 1936.
57. Я. Гуревич, Я. Пинкензон, Отчет НИИЛК, 1937.

58. Пат. США 2441950; 2441952; англ. пат. 617522; 617523.
59. Kumins, Ind. Eng. Chem., **45**, 567 (1953).
60. Mountsier, Paint Ind. Mag., **71**, 34 (1956).
61. А. Агте, Р. Либина, А. Миллер, А. Мусакин, ЖПХ, **24**, 1317 (1951); авт. свид. 88844.
62. Опытная установка по бестигельному методу обжига ультрамариновой шихты, проект Ленфилиала ГИПИ-4, 1957.
63. Н. Козулин, И. Горловский, Оборудование заводов лакокрасочной промышленности, Госхимиздат, 1959.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

Органическими пигментами называют нерастворимые в воде и в связующих органические красители. Эта группа включает красители всех цветов — от желтого до фиолетового — и широко применяется в различных отраслях промышленности для пигментирования эмалевых, масляных и полиграфических красок, окраски обоев, клеенки, изделий из резины и пластических масс и для многих других целей.

Глава XXVII

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЯХ И ПИГМЕНТАХ

ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

Органическими красителями называют окрашенные органические соединения, обладающие большой красящей силой и способностью сообщать другим веществам (текстильным волокнам, бумаге, резине, связующим и др.) прочную и яркую окраску.

Применение органических красителей известно с древнейших времен, причем до середины XIX в. применяли исключительно красители животного и растительного происхождения. Во второй половине XIX в. были открыты первые красители — мовеин и фуксин, после чего производство синтетических красителей начало бурно развиваться, и естественные красители были ими вскоре почти полностью вытеснены.

Основные свойства красителя, т. е. цвет и способность окрашивать вещества, находятся в прямой связи с его составом и строением.

Все органические красители, почти без исключения, производятся из циклических соединений ароматического или гетероциклического ряда, т. е. из бензола и его гомологов — нафталина, антрацена, хинолина, акридина и др. Все эти соединения относятся к ненасыщенным и избирательно абсорбируют свет, преимущественно в ультрафиолетовой части спектра.

Увеличение числа двойных связей и их сопряженное положение, а также вступление в молекулу ароматического соединения особых валентно-ненасыщенных групп сдвигают абсорбционные полосы

в сторону видимой части спектра. Эти ненасыщенные группы получили название *хромофоров*. Главнейшими хромофорами являются:

Этиленовая группа . . .	$>C=C<$	Азогруппа	$-N=N-$
Карбонильная группа . .	$>C=O$	Нитрогруппа	$-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O}$
Азометиновая » . .	$>C=N-$		
Карбиминовая » . .	$>C=NH$	Нитрозогруппа	$-N=O$

При вступлении хромофора в ароматическое соединение абсорбционные полосы располагаются в видимой области спектра и соединение становится окрашенным. Такие окрашенные вещества, содержащие хромофоры, называют *хромогенами*.

Хромофорная теория цветности обычно дополняется хиноидной, согласно которой ядро всех красителей и хромогенов построено по типу хинона O=⟨ ⟩=O, причем в зависимости от тех или иных хромофоров хинонное ядро хромогена принимает разные формы: хинониминного O=⟨ ⟩=NH, хинондииминного HN=⟨ ⟩=NH, метиленхинонного O=⟨ ⟩=CH_2, хинонгидразонного O=⟨ ⟩=N–NH_2.

Хромогены еще не обладают достаточной интенсивностью и способностью окрашивать другие вещества, в частности текстильные волокна, к которым они совершенно не имеют сродства. Кроме того, очень часто цвет хромогенов не отличается достаточной яркостью и чистотой. Только после введения в состав хромогена определенных групп, которые называют *ауксохромными*, цвет хромогена становится чистым и хромоген приобретает достаточную интенсивность и, главное, способность окрашивать другие вещества, т. е. приобретает все свойства органического красителя.

Главнейшими ауксохромными группами являются: гидроксильная группа, аминогруппа и их замещенные, т. е. группы —OH, —NH_2, —OCH_3, —$NHCH_3$, —$N(CH_3)_2$ и т. п.

На свойства красителя оказывают влияние не только ауксохромные, но и некоторые другие группы, а именно: сульфогруппа —SO_3H, карбоксильная группа —COOH и галоиды —Cl, —Br, —J. Из этих групп наиболее важной является сульфогруппа, так как она встречается в большинстве красителей, сообщает им кислотный характер и растворимость в воде. Карбоксильная группа слабо влияет на оттенок красителя, но увеличивает его прочность. Галоиды углубляют цвет красителя и часто повышают его прочность.

По современным представлениям, роль двойных и сопряженных связей, ароматических колец, а также заместителей — хромофоров и ауксохромов — в окраске органических соединений состоит в увеличении подвижности электронов в молекуле, вследствие чего повышается ее способность к поляризации, и максимум поглощения света сдвигается из ультрафиолетовой части спектра в видимую.

Особую роль при этом играют подвижные электроны двойной

связи, так называемые π-электроны, способные выходить за пределы атома. В соединениях с сопряженными двойными связями π-электроны могут смещаться вдоль всей молекулы по цепочке двойных связей. В бензольном кольце двойные облака π-электронов (облака, образованные π-электронами, имеют в сечении вид восьмерки), накладываясь друг на друга, образуют два единых кольцеобразных электронных облака, расположенных по обеим сторонам плоскости кольца. В силу такого расположения π-электроны могут смещаться также вдоль всей молекулы.

Введение в состав ароматического соединения заместителей облегчает сдвиг электронов и значительно увеличивает их подвижность в молекуле. Имеются два вида таких заместителей: электронодонорные и электроноакцепторные. К первому виду относятся: оксигруппа —OH, аминогруппа $—NH_2$ и др., ко второму виду — нитрогруппа $—NO_2$, карбонильная группа $>C=O$, хинониминная группа $>C=NH$ и др.

Присутствие заместителей может сообщить молекуле еще одно свойство —способность к ионизации. Сопровождаясь появлением постоянного эффективного заряда, ионизация оказывает значительное влияние на окраску соединения.

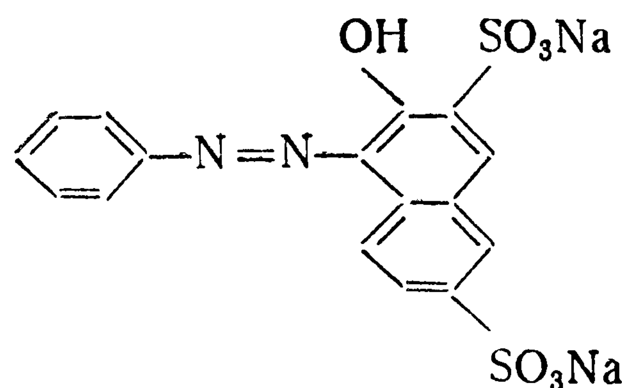
Открытие чрезвычайно большого числа красителей вызвало необходимость их классификации, которая может быть построена по различным признакам. Наиболее часто применяют следующие две системы классификации:

1) по способу применения красителей или, что то же, по их отношению к волокнистым материалам;

2) по сходству их хромофоров, а также строения и методов получения.

По отношению к волокнистым материалам красители делят на несколько групп.

1. Кислотные красители представляют собой соли (обычно натриевые) окрашенных органических кислот, преимущественно сульфокислот.

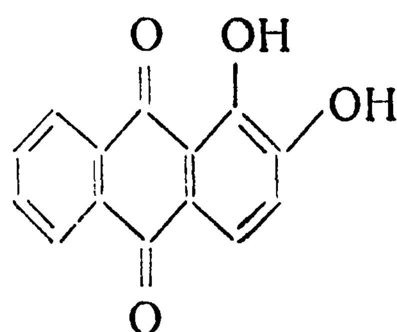


Эти красители окрашивают в кислой среде животные волокна (шерсть и шелк), вступая при этом в соединение с основными группами волокна. Растительные волокна этими красителями почти не окрашиваются.

2. Основные красители представляют собой соли окрашенных органических оснований, например $C_6H_5—N=N—C_6H_3(NH_2)—NH_2\cdot HCl$. Они

окрашивают животные волокна (шерсть, шелк, кожу) в нейтральной среде непосредственно, также образуя соединения с кислотными группами волокна. Основные красители окрашивают растительные волокна после предварительной их обработки (протравливания) таннином или некоторыми другими соединениями. При этом, по-видимому, образуется комплексное соединение красителя, протравы и волокна.

3. Протравные красители представляют собой красители, которые способны образовывать комплексные соединения с протравами. Они красят все волокна только после протравления их основными солями или окислами металлов. Например, ализарин



с солями алюминия образует соединения, окрашенные в красный цвет.

4. Кубовые красители — нерастворимые в воде окрашенные соединения, которые восстанавливаются (гидросульфитом) в растворимые *лейкосоединения*, обладающие сродством к волокну. Раствор лейкосоединения на волокне окисляется кислородом воздуха обратно в нерастворимый краситель, который механически удерживается волокном. Большинство этих красителей отличается прочностью окрасок.

5. Красители, образуемые на волокне, — нерастворимые в воде соединения, синтез которых осуществляется непосредственно на волокне, вследствие чего красители удерживаются на волокне аналогично кубовым красителям (нерастворимые азокрасители, черный анилин).

6. Прямые (субстантивные) красители представляют собой кислотные красители определенного строения; они способны непосредственно окрашивать растительные волокна (хлопок) из нейтрального раствора, не образуя, по-видимому, химических соединений с волокном. Они окрашивают также и животные волокна.

7. Сернистые красители получают сплавлением органических веществ с серой и сернистым натрием. Они нерастворимы в воде. Для окрашивания хлопка их восстанавливают так же, как и кубовые красители. В качестве восстановителя применяют сернистый натрий.

По сходству хромофоров, строения и методов получения красители можно подразделить на следующие группы:

1. Азокрасители с хромофором азогруппой —N = N—.

2. Трифенилметановые красители с хромофором хиноидной группой =<=>=.

3. Хинониминовые красители с хромофором хиноном $=\langle\ \rangle=$, связанным с атомом азота.

4. Антрахиноновые красители с хромофором, состоящим из двух групп $>C=O$, соединенных с бензольными кольцами. Этот класс подразделяется на два подкласса — протравные и кубовые. Последние обычно имеют сложное строение, включающее системы с конденсированными кольцами.

5. Индигоидные красители с хромофором $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$.

6. Нитро- и нитрозокрасители с хромофором хиноноксимной группой $\underset{\underset{O}{\|}}{\langle\ \rangle}{=}NOH$.

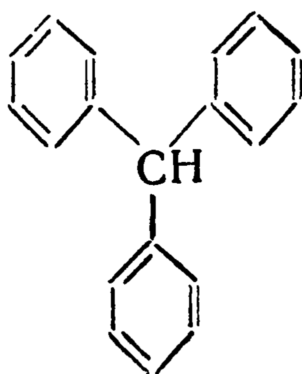
Сернистые красители объединяются в одну группу по общности методов их получения — сплавления органических веществ с серой; их строение не установлено.

1. Азокрасители составляют самый многочисленный класс красителей, что объясняется возможностью соединения посредством азогруппы различных молекул ароматического ряда, а также наличием в составе красителя одной или нескольких азогрупп.

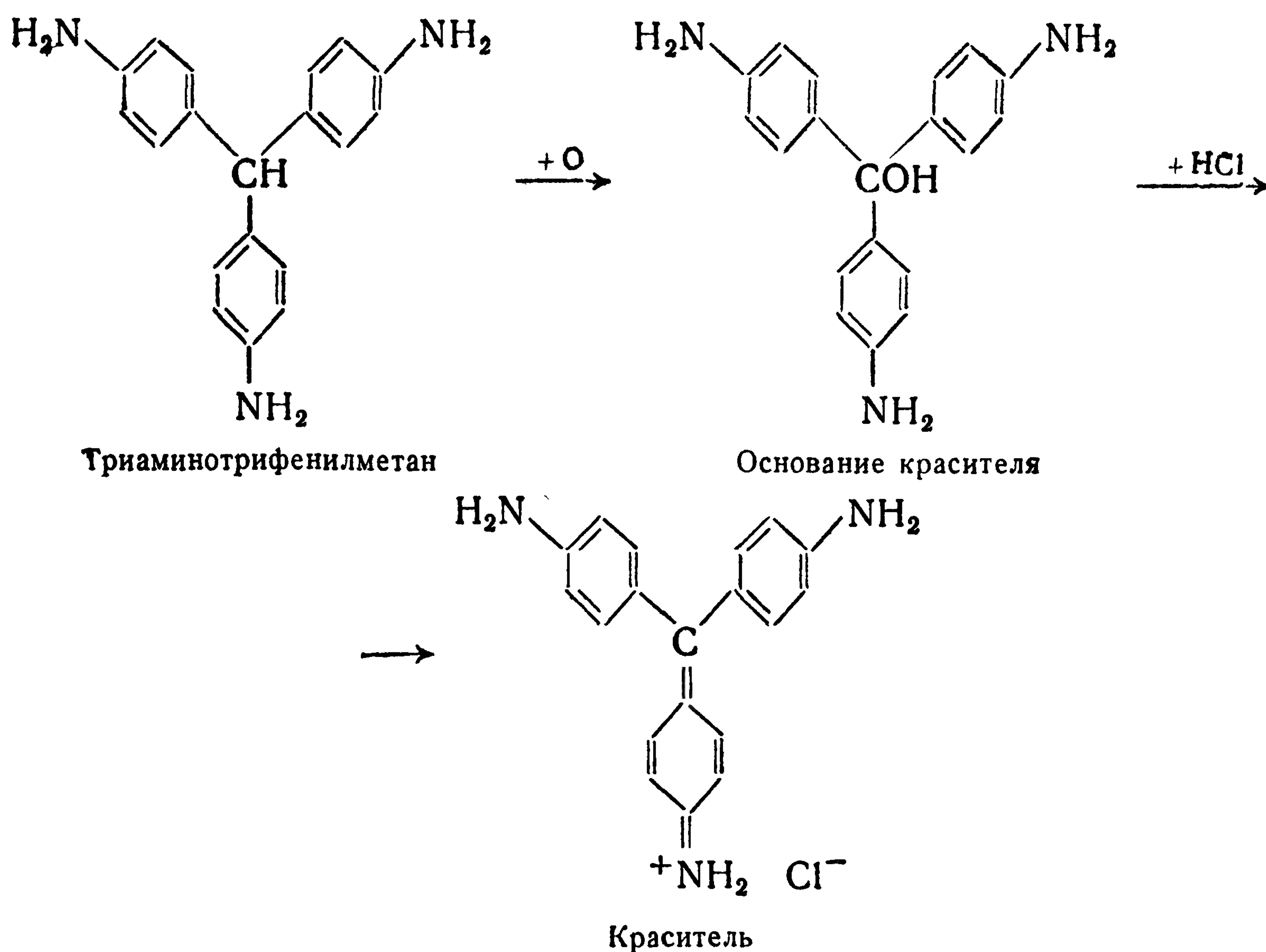
Азокрасители делят на моноазокрасители, содержащие одну азогруппу, дисазокрасители с двумя азогруппами и полиазокрасители, в молекуле которых содержится более двух азогрупп. Дис- и полиазокрасители применяют почти исключительно для окрашивания текстильных волокон. Моноазокрасители включают в себя красители разнообразных групп и делятся на нерастворимые (пигментные), кислотные, основные, субстантивные и протравные.

В качестве пигментов применяют исключительно нерастворимые и некоторые кислотные моноазокрасители.

2. Трифенилметановые красители являются производными углеводорода трифенилметана и образуются при введении в его состав гидроксильных или аминогрупп, расположенных в *п*-положении к углероду метана. Эти соединения бесцветны и при окислении переходят в бесцветное же карбинольное основание, которое при взаимодействии с кислотой образует соль, являющуюся красителем.



Трифенилметан

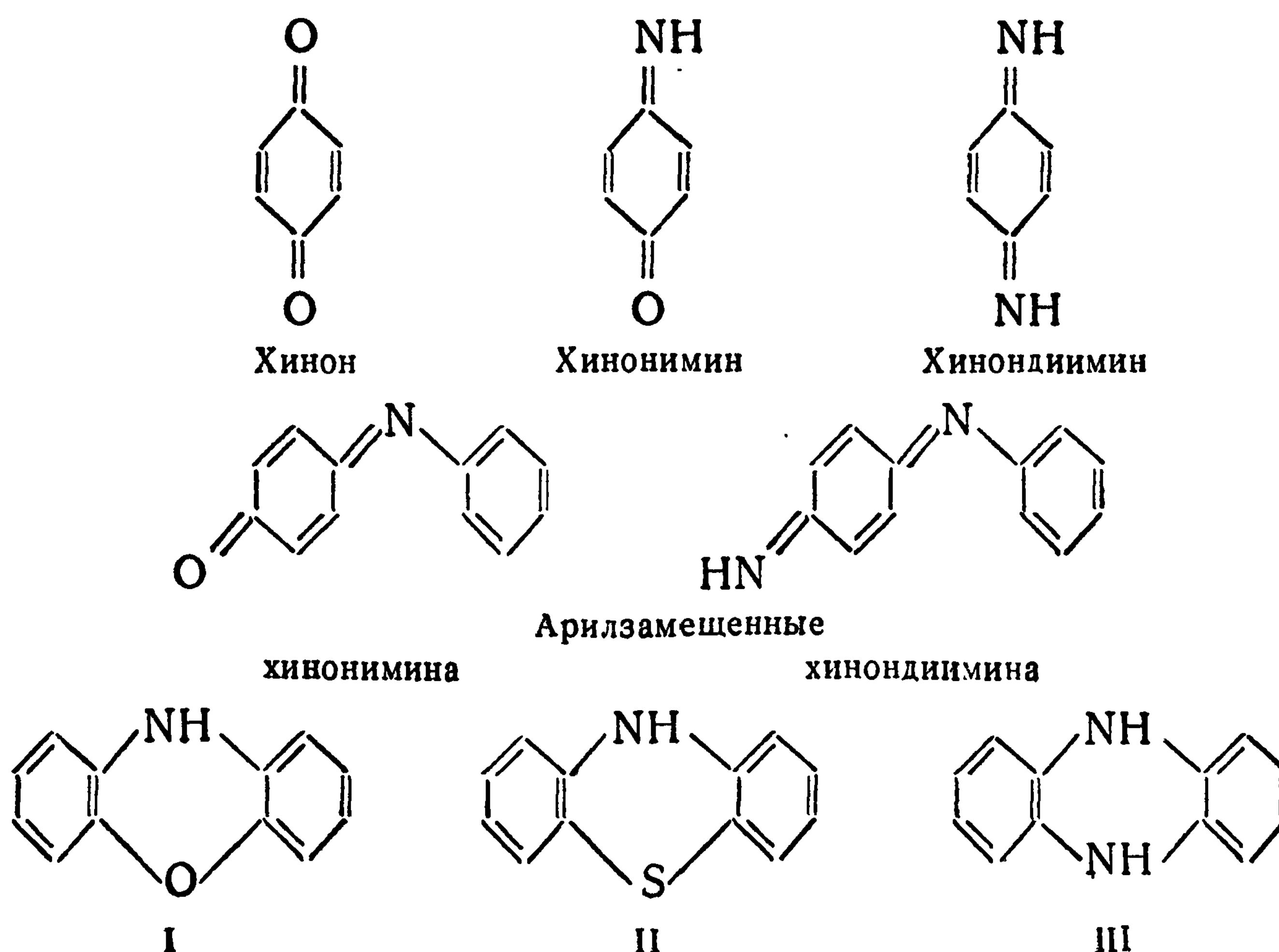


Краситель

Большинство трифенилметановых красителей содержит аминогруппы и относится к классу основных красителей. При введении в их состав сульфогруппы образуются кислотные красители.

Трифенилметановые красители обладают очень ярким, чистым цветом и большой красящей силой. Однако их стойкость к действию света, щелочей и кислот невелика, вследствие чего они применяются лишь в ограниченном количестве.

3. Хинониминовые красители являются производными арилзамещенных хинониминов.

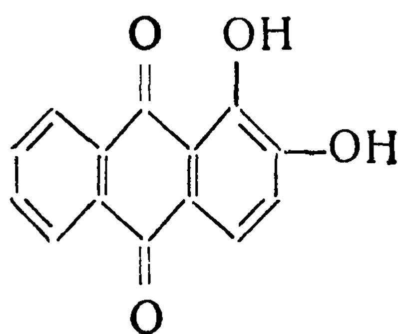


Если в *о*-положение к центральному азоту арилзамещенных хинониминов вступают атомы кислорода, серы или азота, образуются гетероциклы I, II, III, производные которых являются весьма ценными красителями и носят названия оксазиновых, тиазиновых и азиновых красителей. Хромофором здесь служит хинониминная группа, ауксохромами — амино- и оксигруппы, расположенные в *п*-положении к центральному азоту.

Красители этой группы принадлежат большей частью к основным красителям; они красят шерсть и шелк непосредственно, а хлопок — по танниновой протраве и дают глубокие окраски от зеленого до красного цвета, достаточно стойкие к действию света. При введении сульфогрупп краситель приобретает кислые свойства.

4. Антрахиноновые красители делят на три группы: оксиантрахиноновые, сульфокислоты окси- и аминоантрахинона и кубовые антрахиноновые красители.

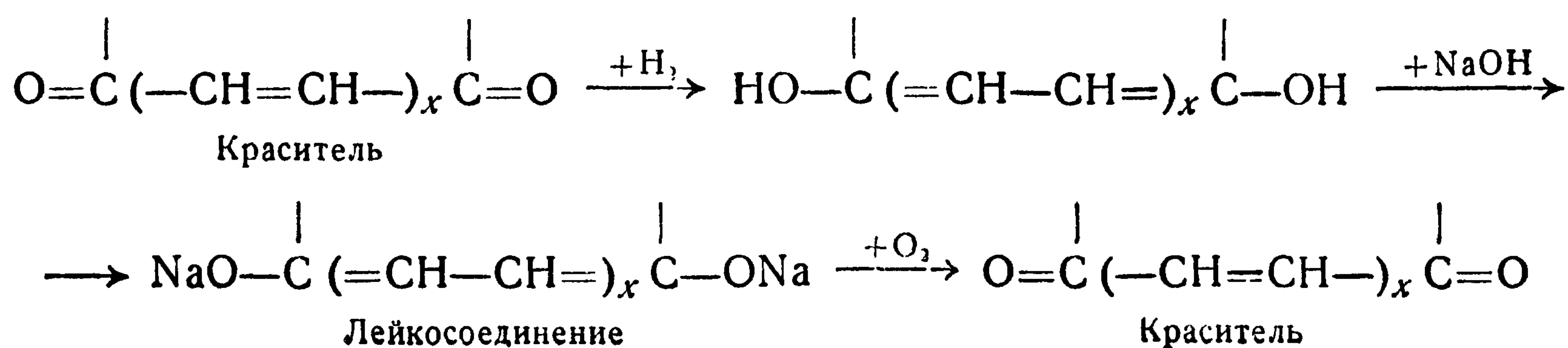
Важнейшим представителем оксиантрахиноновых красителей является 1,2-диоксиантрахинон, или ализарин



Ценным свойством этих красителей является их способность к взаимодействию с солями и гидроокисями некоторых металлов, в частности Al, Cr, Ca, с образованием ярких и очень прочных лаков, известных под названием *крапплаков.*

Сульфокислоты окси- и аминоантрахинонов являются кислотными красителями зеленого, голубого, синего и фиолетового цветов и также отличаются яркостью цвета и прочностью окраски. Некоторые из них способны после крашения закрепляться на волокнах раствором хромпика (хромировочные красители).

Кубовые антрахиноновые красители нерастворимы в воде, но под действием восстановителей они переходят в слабокислые соединения, легко растворимые в щелочах (лейкосоединения). При последующем окислении, даже кислородом воздуха, лейкосоединения вновь превращаются в исходные красители. Щелочной раствор лейкосоединения называют «кубом», откуда и произошло название этих красителей.



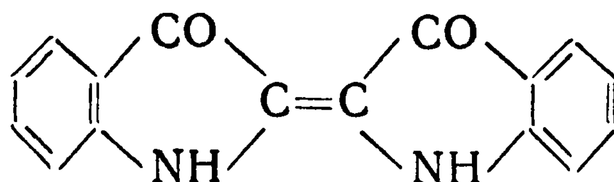
Лейкосоединения обладают сродством к текстильным волокнам, на которых они закрепляются, и затем действием кислорода воздуха окисляются в исходный краситель.

Этот класс включает красители самого разнообразного строения, причем процесс получения многих из них является наиболее сложным в производстве органических красителей.

Антрахиноновые красители отличаются очень высокой, а часто и исключительной стойкостью к действию света, атмосферных явлений, кислот, щелочей и некоторых растворителей.

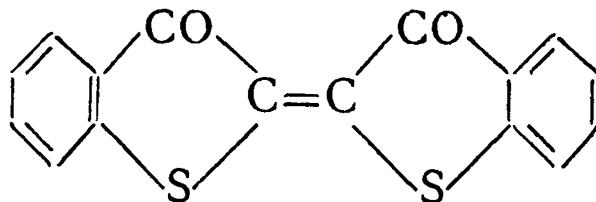
5. Индигоидные красители получили свое название от старейшего представителя этой группы — индиго.

Индиго представляет собой вещество темно-синего цвета:



Из производных индиго наибольшее значение имеет броминдиго, также синего цвета с зеленоватым оттенком.

Тиоиндиго получается при замене в индиго группы >NH на S; его цвет — красный с синеватым оттенком.



При введении в состав тиоиндиго заместителей цвет красителя изменяется до оранжевого и синего.

6. Нитро- и нитрозокрасители. Нитрокрасители являются производными *о*-нитрофенолов или *о*-нитроаминов. Практическое значение имеют красители, содержащие более одной нитрогруппы.

Нитрокрасители окрашены в желтый цвет; их применяют для окрашивания шерсти и шелка, а также в качестве пигментов. Светостойкость их на животных волокнах неудовлетворительная, в виде же пигментов — хорошая.

Нитрозокрасители получают обработкой фенолов азотистой кислотой. В качестве пигмента применяют железный лак нитрозо-β-нафтола под названием пигмент зеленый.

7. Сернистые красители очень стойки к действию света и воды; их применяют в значительных количествах для окрашивания хлопка. Окрашивание производят непосредственно из раствора красителя в сернистом натрии.

В качестве пигментов эти красители почти не применяют.

8. Фталоцианиновые красители применяют почти исключительно в качестве пигментов.

Названия красителей ранее имели случайный характер. В настоящее время принята рациональная номенклатура красителей,

по которой первое слово названия указывает на технические свойства красителя (кислотный, основной и т. д.), а второе — на его цвет. Марка красителя указывает на его оттенок: Ж — желтоватый, С — синеватый, З — зеленоватый; например, кислотный красный Ж, основной синий К. Для некоторых красителей сохраняется их старое название, например, аурамин, индиго, родамин и др. [1, 2].

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

К *органическим пигментам* относятся различные группы нерастворимых в воде и в связующем органических красителей, а также водорастворимые красители, переведенные в нерастворимое состояние обменным разложением с различными солями или адсорбцией на каком-либо субстрате.

По признаку нерастворимости к пигментам можно было бы отнести почти все красители, так как одни из них нерастворимы, а другие могут быть переведены в нерастворимое состояние тем или иным методом. Однако не все нерастворимые красители обладают комплексом свойств, характерных для органических пигментов, а именно: чистотой и яркостью цвета, высокой интенсивностью, высокой дисперсностью, стойкостью к действию света, слабой растворимостью в связующем и т. д. Так, например, сернистые красители нерастворимы в воде, но в виде порошков, т. е. в грубодисперсном состоянии, они обладают очень низкими красящими свойствами, тусклым цветом, слабой интенсивностью, вследствие чего их почти не применяют в качестве пигментов. Эти красители пригодны только для окрашивания текстильных волокон, так как при этом их переводят в раствор и закрепляют на волокне в молекулярном или коллоидном состоянии.

То же относится к большой группе водорастворимых полиазокрасителей (прямые красители), которые легко переходят в нерастворимое состояние, но получаются при этом в виде порошков с низкими пигментными свойствами, вследствие чего их не применяют в качестве органических пигментов.

Можно предполагать, что основное влияние на чистоту и яркость цвета нерастворимых красителей оказывает их способность к ассоциации и агрегации.

Как известно, красители представляют собой сложные соединения, их молекулы состоят из большого числа атомов, обладают большими размерами и содержат значительное число ненасыщенных связей. Следствием этого является склонность ионов и молекул красителя к ассоциации с образованием крупных частиц, что проявляется при определении ряда их физико-химических свойств — скорости диффузии, диализа, седиментации, электропроводности и т. д.

Так, при определении седиментации и диффузии было установлено, что частица красителя конго красного содержит от 12 до

24 ионов в зависимости от концентрации, а частица красителя бензопурпурина 4Б даже в очень разбавленных растворах состоит из 4 ионов [3].

Влияние величины молекул красителя при диализе было установлено Бильцем и Пфенигом [4], которые показали, что красители с числом атомов до 45 диализуют быстро, с числом атомов 55—70 — медленно, а при бóльшем числе атомов диализ не происходит. В ряде случаев диализ сильно замедляется даже при небольшом числе атомов в молекуле, что объясняется ассоциацией ионов; такое явление наблюдается у ализариновых красителей с числом атомов в молекуле 38, а также у сернистых красителей.

Приведенные данные касаются водных растворов красителей, где ассоциация имеет место несмотря на сильно диспергирующее действие воды.

Можно предполагать, что в отсутствие растворителя, т. е. в пигментах, ассоциация и агрегация частиц проявляются особенно сильно с образованием прочных сцеплений и крупных макрочастиц. Сильное же укрупнение частиц приводит к ухудшению колористических свойств, особенно в случае красителей сложного состава.

Практически в качестве органических пигментов применяют очень небольшую группу органических красителей, к которым относятся:

из нерастворимых красителей — нерастворимые моноазокрасители, фталоцианиновые красители, некоторые кубовые (индантреновые), нитро- и нитрозокрасители;

из растворимых красителей — кислотные моно- и некоторые дисазокрасители, основные красители (ди- и трифенилметановые, хинониминовые и др.), а также кислотные антрахиноновые и др.;

из красителей, образующихся в результате взаимодействия с протравами, — диоксиантрахиноны, преимущественно ализарин.

Эти красители по тем или иным причинам, а именно благодаря высоким колористическим свойствам в молекулярном или ионном состоянии, сравнительно небольшим размерам молекул, слабой ассоциации, обладают ярким и насыщенным цветом даже в виде порошков.

Классификация органических пигментов может быть построена по различным признакам: по нерастворимости в воде, по хромофорам и химическому составу, по методам перевода растворимых красителей в нерастворимые и т. д.

Практически можно считать приемлемой следующую классификацию, в которой учтены в той или иной степени все эти признаки.

Все органические пигменты делят на две группы: пигментные красители, к которым относят красители, нерастворимые в воде, и осажденные красители, к которым относят водорастворимые красители, переведенные в нерастворимое состояние.

Пигментные красители делят на подгруппы: азопигментные красители, или азопигменты, фталоцианиновые пигментные

красители, или фталоцианиновые пигменты, кубовые пигментные красители, или кубовые пигменты, нитро- и нитрозопигментные красители, или пигменты, и др.

Осажденные красители делят на крапплаки и красочные лаки.

Органические пигменты обладают очень хорошими пигментными свойствами — ярким цветом, высокой интенсивностью и укрывистостью, большой дисперсностью, а в ряде случаев и стойкостью к действию реагентов. Их интенсивность столь велика, что их можно сильно разбавлять белилами (например, цинковыми) без существенного изменения цвета накраски. Но вместе с тем им присущи серьезные недостатки, заключающиеся в склонности к выцветанию и растворению в органических средах (растворителях, связующих).

Отдельные группы органических пигментов весьма сильно различаются по своей устойчивости к действию света, пленкообразующих и растворителей, а в некоторой степени и по отношению к действию воды, кислот и щелочей. В табл. 93 показана устойчивость этих пигментов к разным воздействиям.

ТАБЛИЦА 93

Пигменты	Окрашивают			Устойчивы к действию		
	воду	масло	спирт	щелочи	кислоты	света
Фталоцианиновые	3	3	3	3	3	3
Кубовые	3	3	3	3	3	3
Крапплаки	3	3	3	3	3	3
Нерастворимые азокрасители	3	1	2	3	3	3
Лаковые азокрасители	3	3	3	2	3	2
Прочные лаки основных красителей	2	3	2	2	3	2
Красочные лаки кислотных красителей	1	2	3	1	3	1
Красочные лаки основных красителей	1	1	1	1	2	1

Примечание. Значение устойчивости дано по 3-балльной системе; цифры означают устойчивость: 1 — плохую, 2 — удовлетворительную, 3 — хорошую.

Очень высокой устойчивостью ко всем видам воздействия обладают фталоцианиновые и кубовые пигментные красители и крапплаки, высокой устойчивостью — нерастворимые азокрасители, хорошей — лаковые азокрасители и прочные лаки основных красителей (фаналевые), невысокой — прочие красочные лаки основных и кислотных красителей [5].

Необходимо отметить, что выцветание органических пигментов обычно происходит под действием лучей с длиной волны, близкой к максимуму поглощения света данным пигментом. Скорость выцветания зависит не только от характера применяемого пигмента, но и от степени пигментации окрашиваемой пленки, а также от ее природы.

В табл. 94 приведены данные, показывающие снижение светостойкости с уменьшением количества пигмента в пленке.

ТАБЛИЦА 94

Пигмент	Светостойкость при содержании пигмента в связующем (поливинилацетате)		
	0,2%	1,0%	5,0%
Пигмент желтый светопрочный	2—3	4	4—5
Пигмент желтый светопрочный 23 . .	3	5	5—6
Пигмент алый	3—4	3—4	4

Примечание. Значение светостойкости дано по 8-балльной системе.

Большое влияние на светостойкость оказывает разбавление пигмента белилами. Многие пигменты в насыщенных накрасках обладают хорошей или очень хорошей светостойкостью, а в разбавленных накрасках сильно выцветают.

Влияние природы пленки видно из табл. 95, где приводятся некоторые результаты облучения органических пигментов в различных средах (содержание пигмента во всех случаях 1%).

ТАБЛИЦА 95

Пигмент	Окрашиваемая среда					
	вискоза	ацетатный шелк	поливинилацетат	бумага	резина	краска
Пигмент желтый светопрочный	4—5	5—6	4	3	—	5
Пигмент желтый светопрочный 23	—	6	5	5	—	5
Бензидиновый желтый	6—7	4—5	3—4	1	4	—
Пигмент алый	—	5	3—4	2—3	—	2
Перманент красный Ф4Р . .	7	—	4	3—4	—	5
Перманент кармин ФБ	6	7—8	4	3—4	—	—
Фталоцианиновый синий . . .	7	—	6	7	3—4	—
Пигмент зеленый Б	—	—	4	5—6	4	—

Примечание. Значение светостойкости дано по 8-балльной системе.

Химические методы анализа органических пигментов сложны и длительны, ввиду чего работа по их идентификации представляет значительные трудности.

Большое значение имеет метод идентификации органических пигментов по электронным спектрам поглощения или отражения, которые сравнительно однозначно характеризуют краситель.

На рис. 177 приведены спектры поглощения и отражения некоторых органических пигментов.

Рискин [6—8] предложил применять для исследования и идентификации органических пигментов кристаллооптический метод. Этот метод заключается в определении формы и оптических свойств

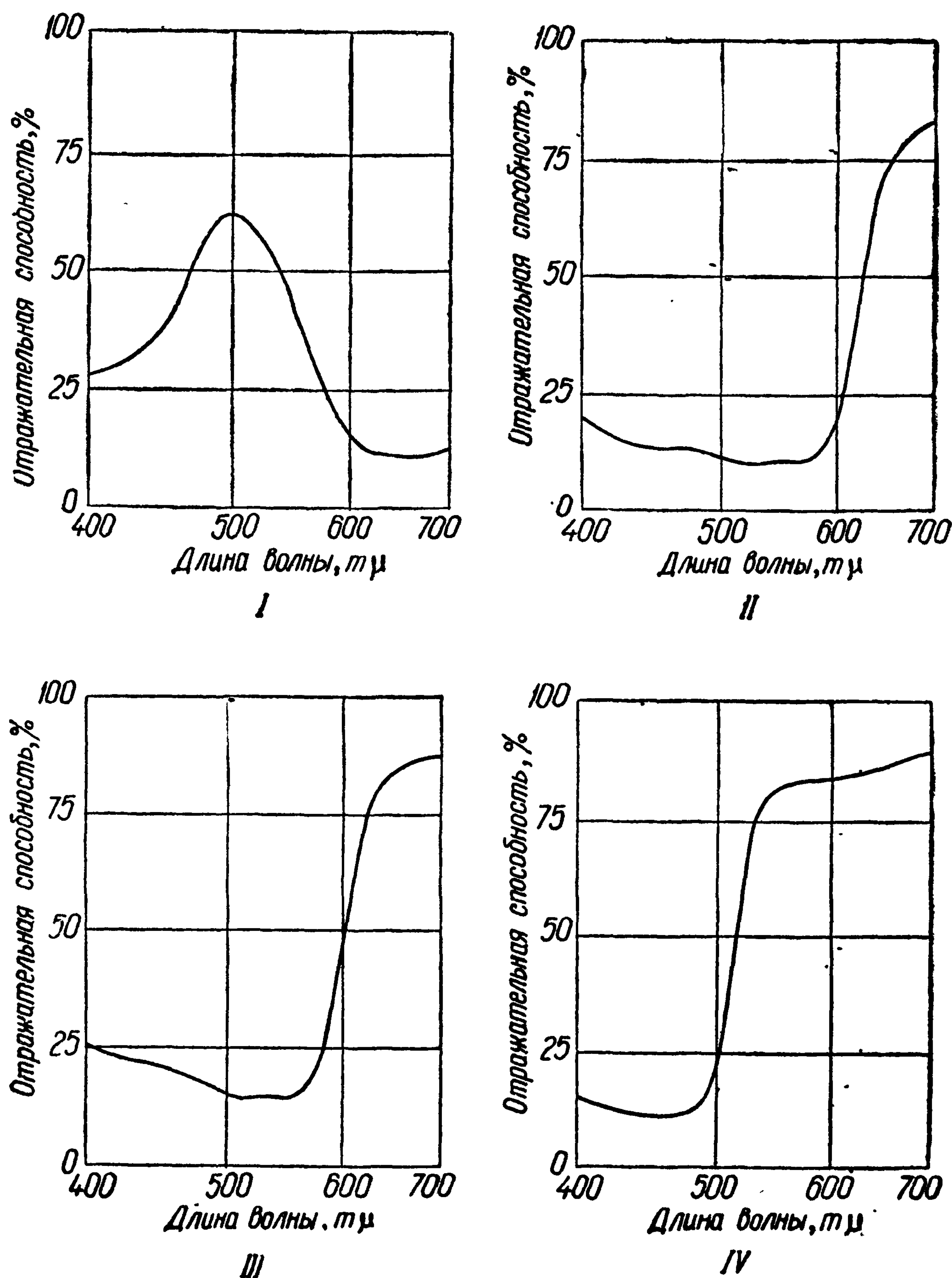


Рис. 177. Спектры отражения органических пигментов:

I — фталоцианиновый зеленый; *II* — пигмент красный Ж; *III* — пигмент алый; *IV* — пигмент желтый.

кристаллов красителя (коэффициенты преломления, двупреломления, плеохроизм и др.), полученных из соответствующих органических растворителей — бензола, пиридина, хлорбензола, диоксана и др.

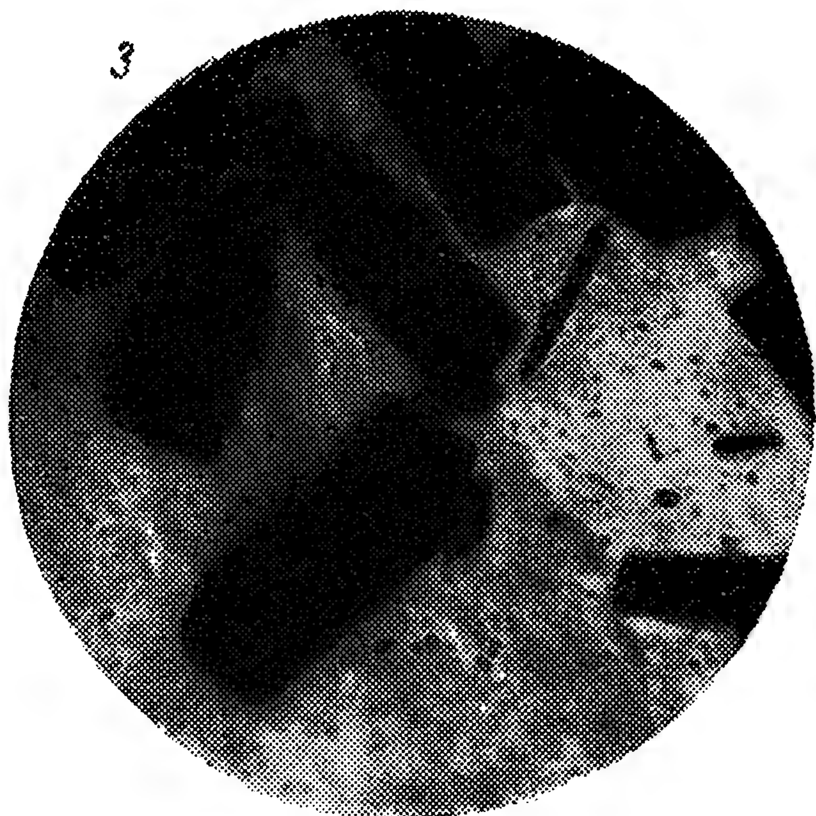
Было показано, что кристаллические свойства достаточно точно характеризуют краситель, а также отдельные группы красителей.

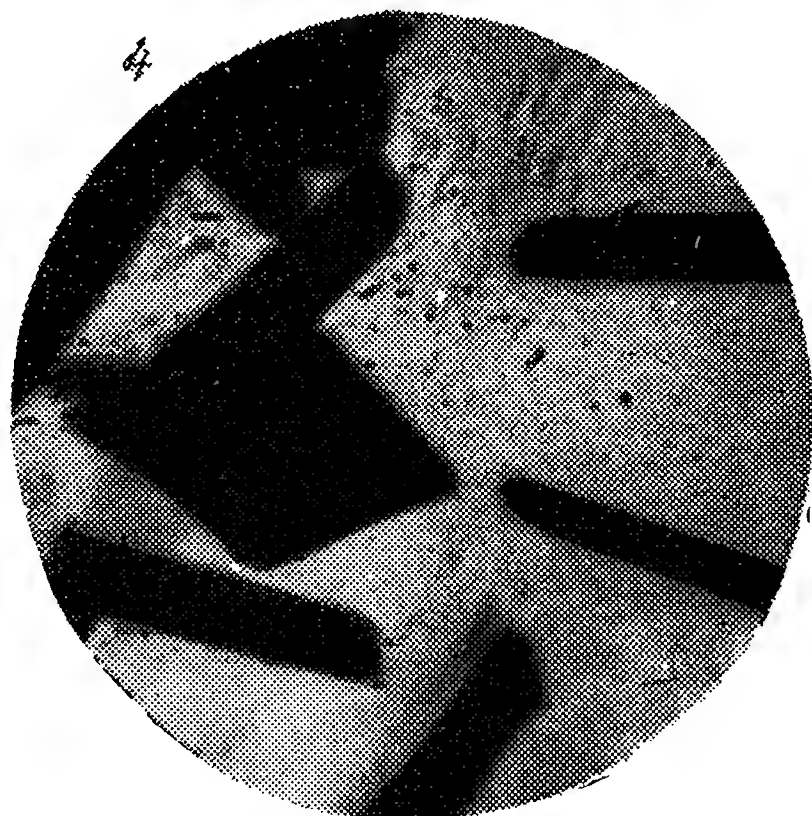
ТАБЛИЦА 96

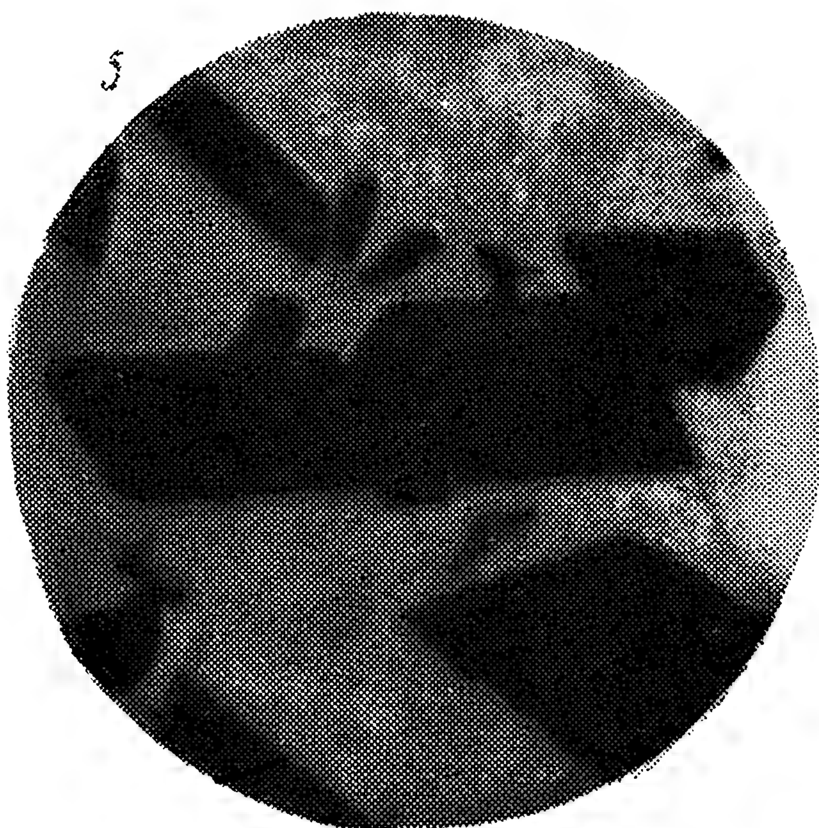
Органический пигмент	Коэффициенты преломления			Погасание	Знак удлинения	Плеохроизм	Форма кристаллов	Дополнительные данные
	N_g	N_p	дву-преломление					
Пигмент желтый светопрочный . .	2,13	1,450	0,680	∠ с N_p 18°	Отрицательный	От светло- до темно-желтого	Призматические, встречаются ромбы	Двуосный, знак кристалла, отрицательный
Пигмент желтый К	2,07	1,465	0,605	∠ с N_p 43°	То же	Сильный — от лимонного до оранжево-красного	Призматические со скошенными краями	Двуосный
Пигмент красный Ж	2,50	1,455	1,045	∠ с N_p 8—10°	»	Очень сильный — от светло-желтого до темно-красного	Главным образом столбчатые	Двуосный
Пигмент алый . . .	2,45	1,520	0,930	Прямое	»	Небольшой — от оранжево-красного до темно-красного	Столбчатые, удлиненные	Двуосный, знак кристалла отрицательный
Пигмент алый Ж . .	2,33	1,49	0,84	»	»	От желтого до темно-оранжевого	Длинные иглы	—
Пигмент бордо . . .	2,55	2,0	0,55	»	Положительный	Небольшой — от красного до темно-красного	Таблитчатые	—
Пигмент желтый антрахиноновый . .	1,915	1,704	0,211	»	То же	Незначительный—в светло-желтых тонах	Таблитчатые, бочкообразные	Двуосный, знак кристалла отрицательный
Пигмент розовый антрахиноновый . .	2,135	1,915	0,22	»	»	Незначительный—в красных тонах	Таблитчатые, бочкообразные	—











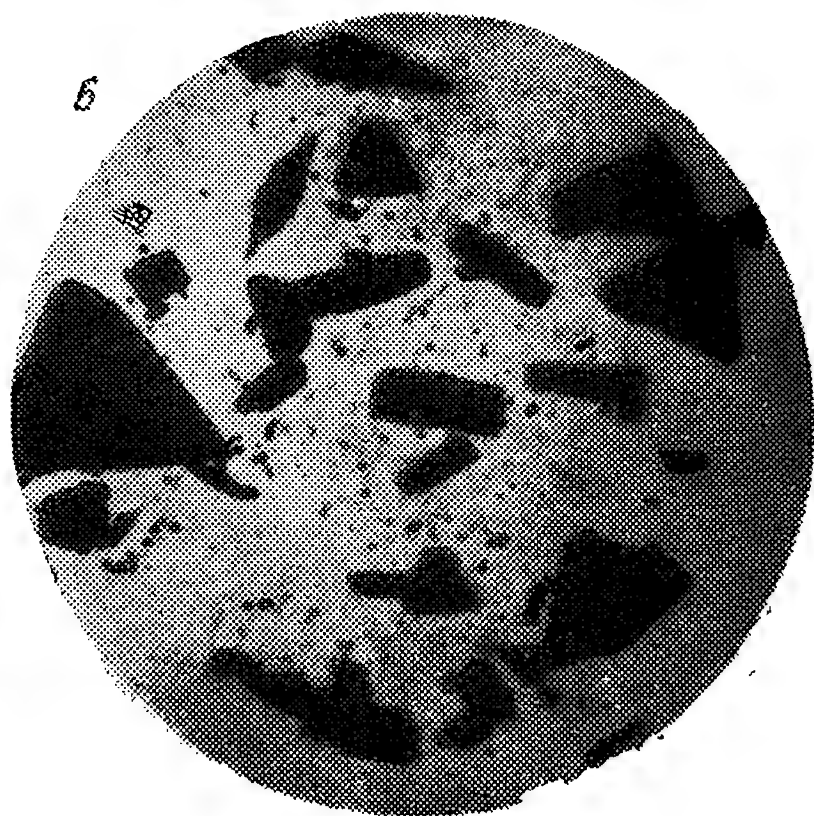
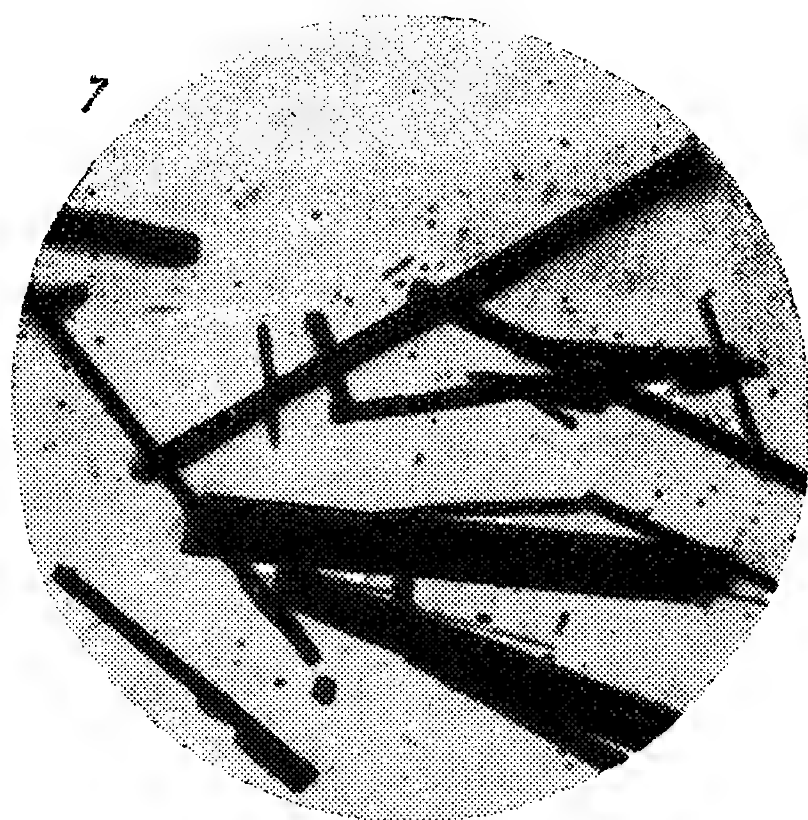
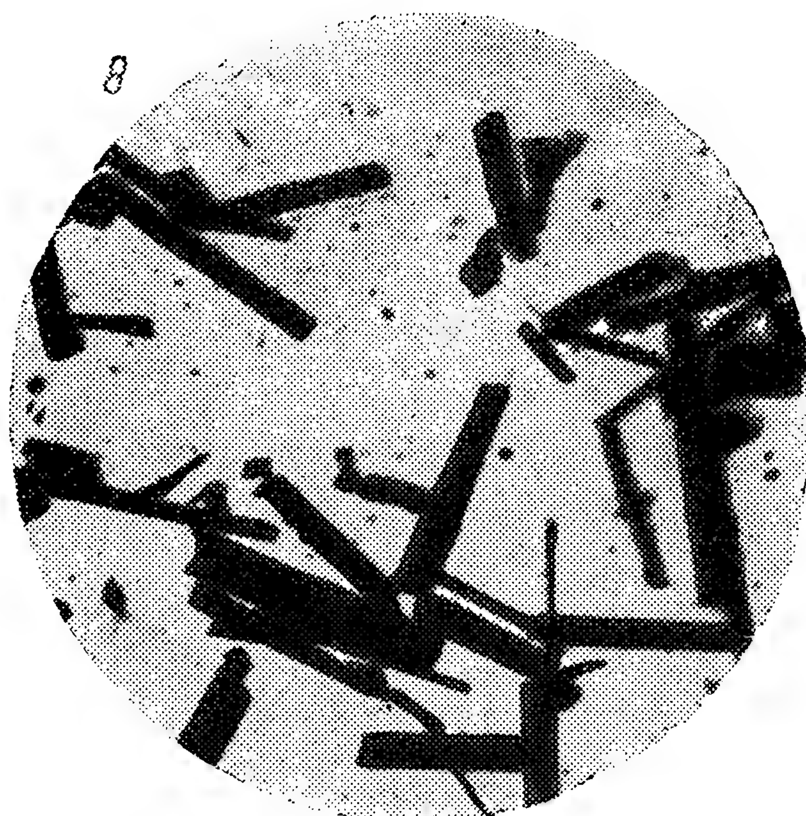
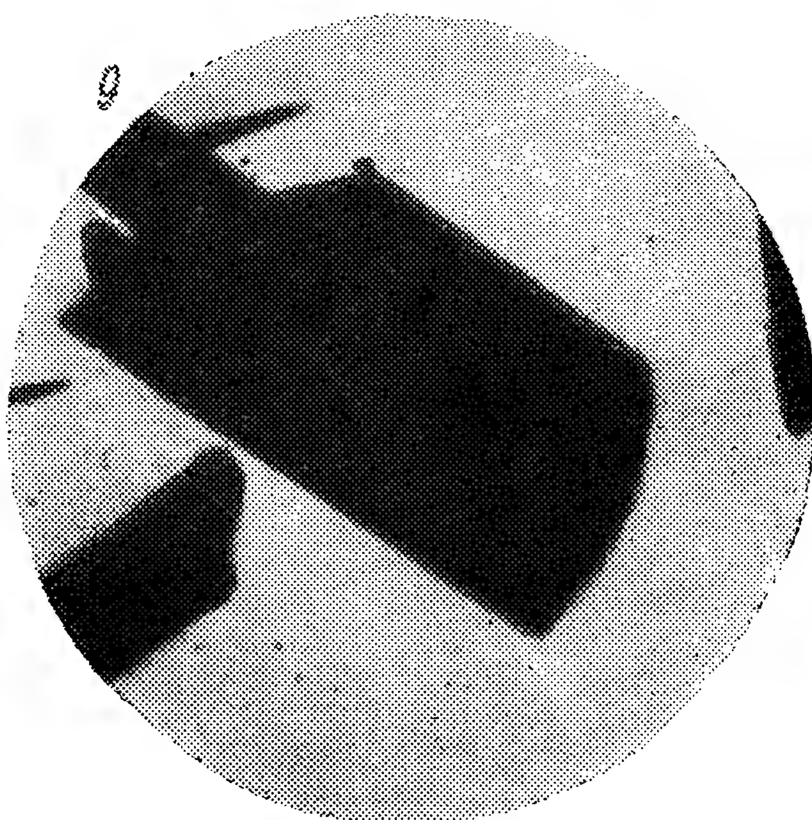


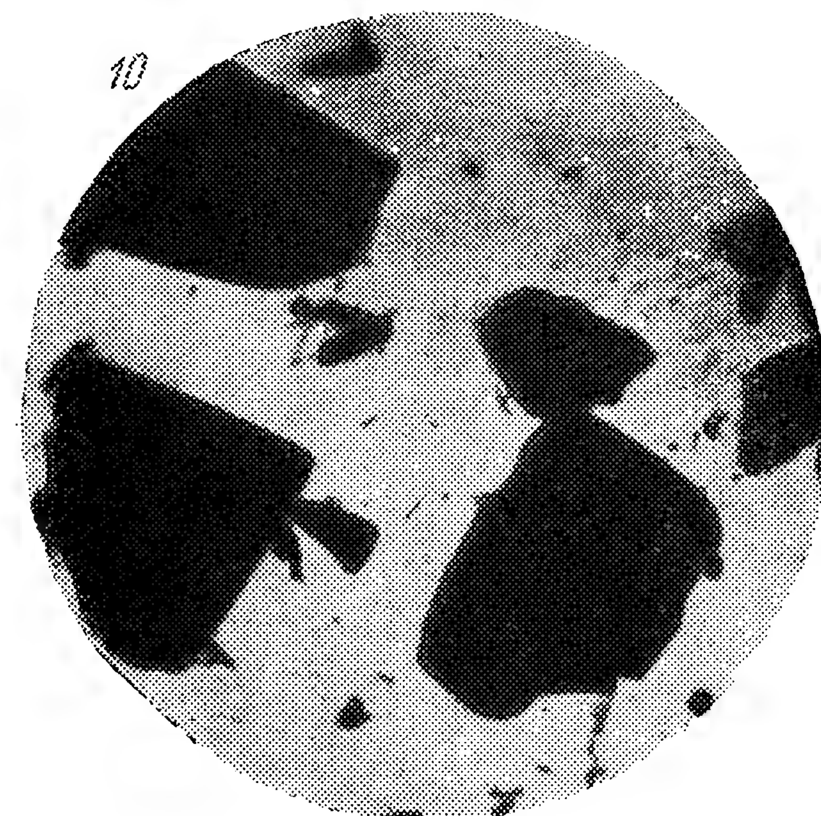
Рис. 178. Кристаллы органических

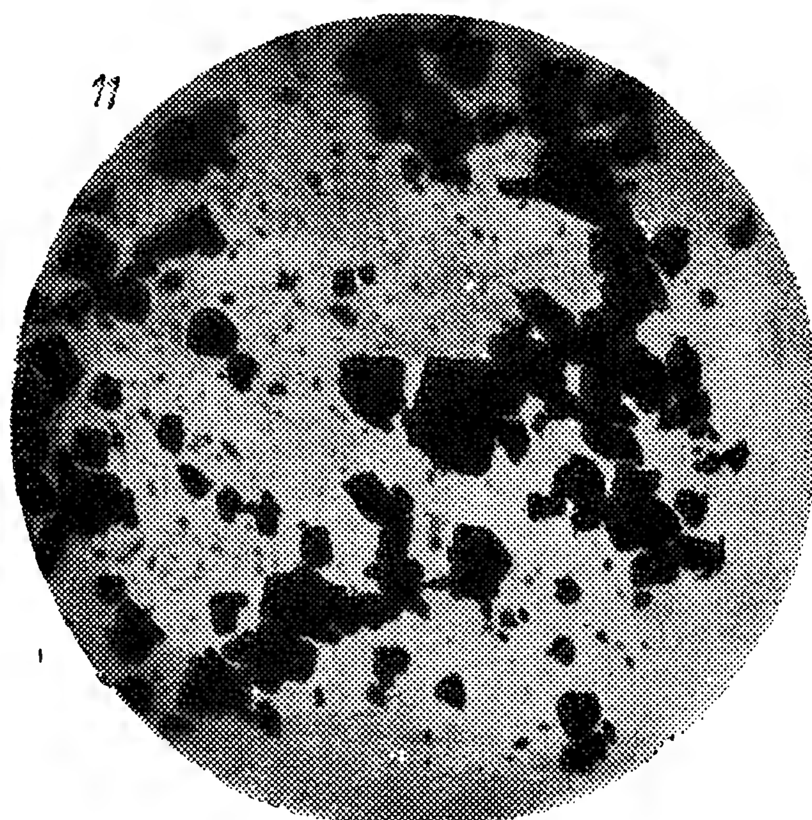
1 — пигмент желтый светопрочный 2З; *2* — пигмент желтый светопрочный; *3* — пигмент желтый 2К; *8* — пигмент алый Ж; *9* — пигмент бордо; *10* — пигмент розовый

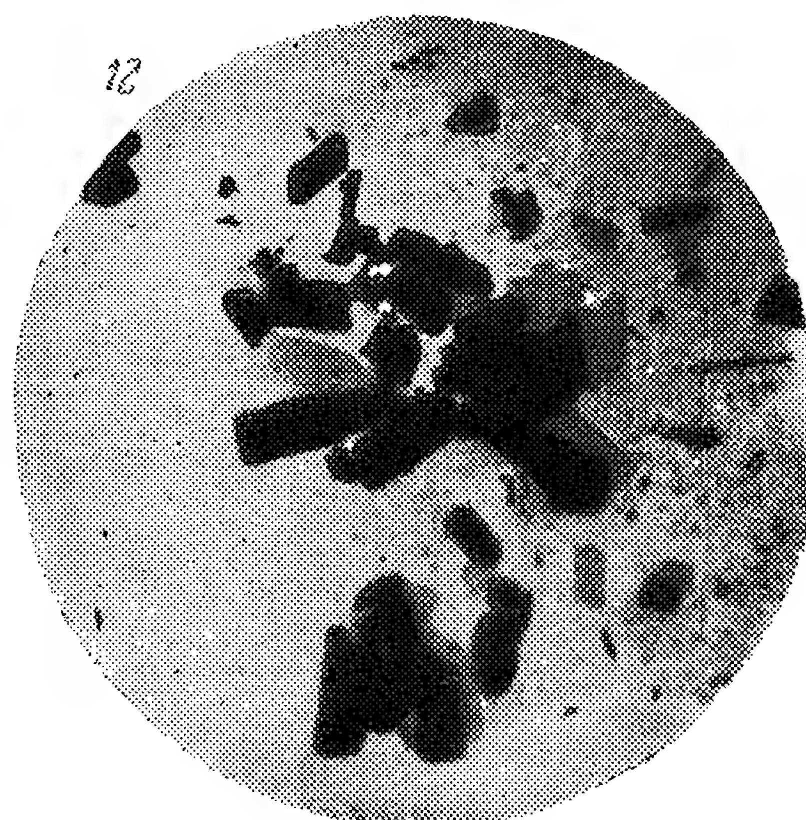












пигментов под микроскопом (× 300):

4 — пигмент оранжевый 4Ж; *5* — перманент желтый 4Р; *6* — пигмент желтый З; *7* — пигмент алый Н; антрахиноновый; *11* — лаковый красный Ж; *12* — лак красный Б.

Так, например, пигментные моноазокрасители красного цвета (типа пигмент алый) отличаются высоким значением наибольшего коэффициента преломления N_g, низким — наименьшего коэффициента преломления N_p и очень большим значением двупреломления, приближающимся к 1.

Пигменты из группы ациламиноантрахинонов, наоборот, отличаются малой величиной двупреломления, примерно 0,2 и т. д.

Определения, связанные с кристаллооптическим методом, несложны и легко осуществимы.

На рис. 178 (стр. 654—655) приведены микрофотографии кристаллов некоторых органических пигментов, а в табл. 96 (стр. 653) — их оптические свойства.

Цвет и технические свойства органических пигментов зависят не только от их состава, но и от физического состояния частиц, которые изменяются весьма значительно в зависимости от условий получения. Изменение цвета и свойств иногда связано с полиморфными превращениями органического пигмента. В работах последних лет установлен полиморфизм пигментов — фталоцианинового синего, кубового темно-синего О и некоторых азопигментов [9, 10].

Глава XXVIII

ПИГМЕНТНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Пигментные красители непосредственно при синтезе получаются в состоянии, нерастворимом в воде и связующих. Многие представители этих красителей отличаются сложным составом и строением, обладают темным и тусклым цветом; в особенности это относится к красителям, синтез которых происходит при высокой температуре, что способствует укрупнению частиц из-за спекания. В связи с этим некоторые нерастворимые красители не имеют значения в качестве пигментов, а другие нуждаются в предварительной обработке с целью диспергирования. К красителям последнего типа относится, в частности, большинство кубовых и фталоцианиновых красителей. Диспергирование фталоцианиновых красителей производится путем их переосаждения из растворов в концентрированной серной кислоте в присутствии диспергирующих агентов. Диспергирование кубовых красителей производится таким же образом, а также в щелочной среде в присутствии восстановителей и диспергаторов.

Нерастворимые моноазокрасители, нитро- и нитроазокрасители, а также некоторые кубовые красители характеризуются весьма простым составом и получаются в виде порошков яркого и насыщенного цвета, которые могут применяться в качестве пигментов без дополнительных обработок. Следует, однако, иметь в виду, что даже в этом случае добавление диспергирующих веществ при синтезе и осаждении дает возможность улучшить и в определенной степени видоизменить оттенок пигмента.

АЗОПИГМЕНТЫ

Группа *азопигментов* объединяет нерастворимые моноазокрасители. Она является доминирующей группой среди органических пигментов желтого, оранжевого и красного цветов.

Азопигменты обладают чистым и ярким цветом, высокой укрывистостью и интенсивностью и устойчивостью к действию света, атмосферных явлений и многих реагентов. Устойчивость к действию света проявляется преимущественно в насыщенных накрасках, при сильном разбавлении белилами светостойкость красите-

лей резко падает: при облучении солнечным светом они выцветают уже в течение 1—2 месяцев. Некоторые моноазокрасители не уступают по прочности лучшим кубовым красителям и светостойки также в разбавленных накрасках. Укрывистость этих красителей, как и большинства органических пигментов, очень высокая, причем она увеличивается с переходом от желтых пигментов к красным; для желтых пигментов укрывистость находится в пределах 25—35 *г/см*^{2}, а для красных и оранжевых 10—15 *г/м*^{2}. При сильном диспергировании многие азопигменты приобретают также лес-

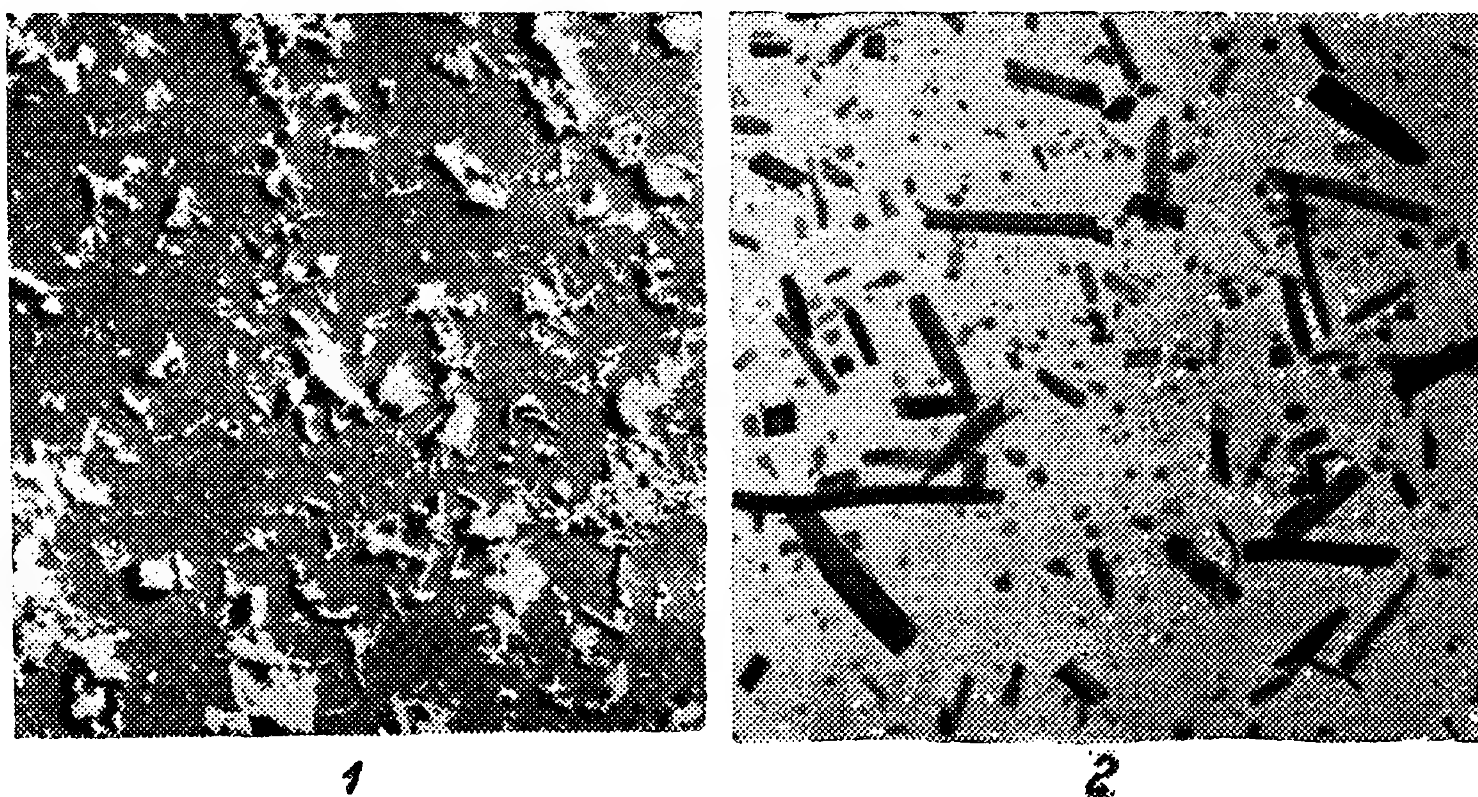


Рис. 179. Азопигменты под электронным микроскопом (× 5500):
1 — пигмент желтый светопрочный; *2* — пигмент алый К.

сирующие свойства. Удельный вес азопигментов 1,5—1,7, маслоемкость 1-го рода 55—85, 2-го рода 200—300; насыпной вес 120—180 *г/л*.

Интенсивность азопигментов превосходит в 5—8 раз интенсивность минеральных пигментов аналогичного цвета (например, свинцовых кронов).

Азопигменты отличаются высокой дисперсностью. В качестве примера на рис. 179 приведены азопигменты — пигмент желтый светопрочный и пигмент алый — под электронным микроскопом.

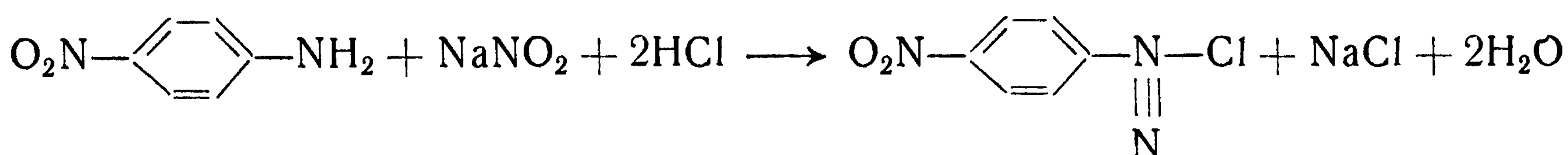
Устойчивость масляных пленок, пигментированных азопигментами, к нагреванию (при горячей сушке) до 120—150° у разных красителей различна: одни из них не изменяются, другие слегка темнеют; цвет же некоторых при этом сильно изменяется.

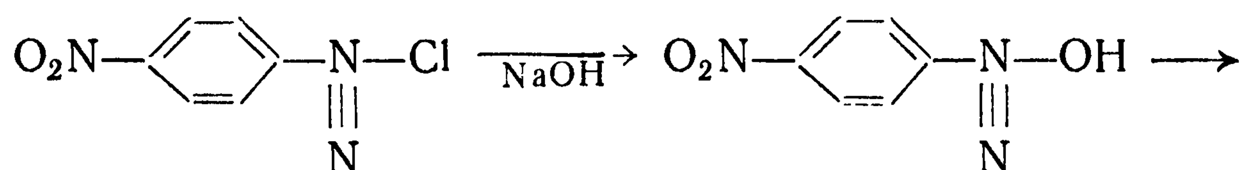
Азопигменты недостаточно устойчивы к действию органических растворителей и масел, в которых они частично растворяются; это свойство является одним из их существенных недостатков. К кислотам и щелочам азопигменты устойчивы.

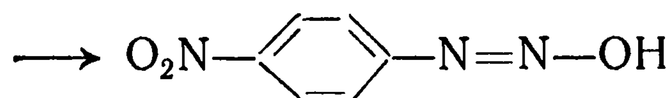
Они находят широкое применение для производства красок и эмалей, типолитографских и художественных красок, для окраски клеенки, линолеума, резины, пластических масс и др. В эмалях на основе эфиров целлюлозы и искусственных смол, а также при окрашивании резины и пластмасс особенно сильно проявляются недостатки азопигментов, заключающиеся в чувствительности к действию растворителей и нагрева.

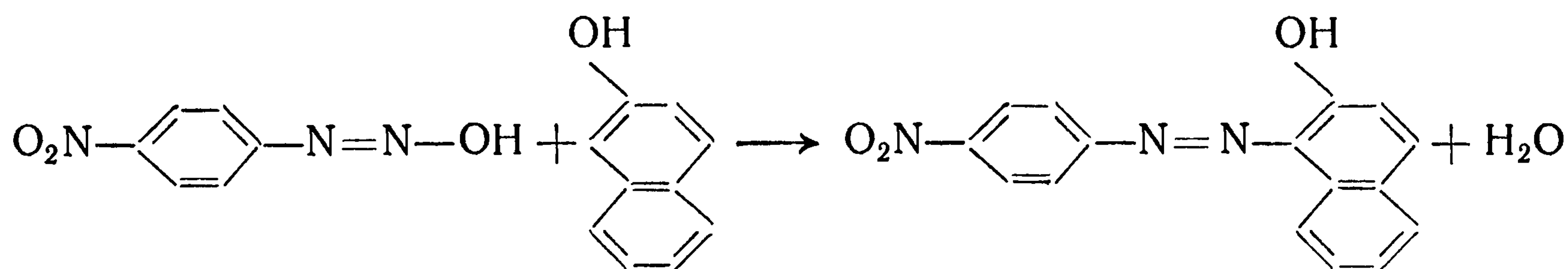
Общий метод получения азопигментов заключается в диазотировании амина и его сочетании с нафтолом.

При диазотировании амин обрабатывается минеральной кислотой, обычно соляной, и нитритом натрия. При этом получается соль диазония, которая в щелочной или даже нейтральной среде превращается в нестойкое соединение, самопроизвольно переходящее в диазогидрат. Последний исключительно реакционноспособен и при взаимодействии с нафтолами вступает в реакцию азосочетания:









В качестве примера можно привести схему получения пигмента алого: *м*-нитро-*п*-толуидин в количестве 152 *кг* растворяют при 75° в 1500 *л* воды, содержащей 90 *кг* концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают до 5° и диазотируют приливанием в течение 30 мин. 69 *кг* нитрита натрия в виде 10%-ного водного раствора. Диазосоединение находится в растворе, его фильтруют для освобождения от примесей и добавляют раствор соды до слабощелочной реакции. Для получения пигмента диазосоединение приливают в течение 1 часа при температуре 12—15° в раствор нафтолата натрия, содержащий 144 *кг* β-нафтола и 38 *кг* едкого натра в 1500 *л* воды. По окончании азосочетания реакционную массу нагревают до 60°, осадок фильтруют и промывают водой до полного удаления водорастворимых солей, затем осадок сушат.

Исследования, проведенные в последнее время, показали, что, изменяя условия получения, а именно pH, концентрацию растворов и температуру среды при сочетании, скорость сочетания, условия диазотирования, можно изменять в значительной степени физическое состояние частиц и, соответственно, свойства азопигментов (укрывистость, лессирующую способность, интенсивность, оттенок) [11].

Особенно большое влияние оказывают диспергирующие и эмульгирующие вещества, которые могут быть добавлены при сочетании к взвеси пигмента в маточном растворе. В качестве таких веществ применяют водорастворимые продукты конденсации мочевины с формальдегидом, ализариновое масло и смоляное мыло (смоляное мыло готовят обработкой канифоли водным раствором соды).

В качестве примера в табл. 97 и на рис. 180 показано влияние изменения концентрации растворов при сочетании на свойства пигмента алого.

ТАБЛИЦА 97

Концентрация	Основной тон	Красящая сила	Оттенок
Двойная	Очень темный, непрозрачный	Слабая	Синеватый
Нормальная	Светлее, более прозрачен	Сильная	Желтоватый
Разбавление в 2 раза	Темный, тусклый, более прозрачен	Значительно сильнее	Более желтоватый
Разбавление в 8 раз	Темный, очень тусклый, еще более прозрачен	Еще сильнее	Еще более желтоватый

Для получения азопигментов в качестве исходных материалов применяют различные амины и нафтолы, а также некоторые кетоны жирного и гетероциклического рядов.

Наибольшее значение в качестве исходных продуктов имеют следующие соединения: β-нафтол, β-оксинафтойная кислота и группа так называемых азотолов, или нафтолов АС.

Азотол А, или нафтол АС, представляет собой анилид β-оксинафтойной кислоты. Заменяя в азотоле остаток анилина остатками других первичных аминов (нафтиламина, толуидина, анизидина, хлоранилина, нитротолуидина и др.), можно получить большое число различных азотолов.

Из кетонов жирного и гетероциклического рядов в качестве исходных продуктов применяют анилид ацетоуксусной кислоты и его производные, фенилметилпиразолон и его производные.

В качестве аминов применяют ароматические нитроамины, хлор- и дихлорамины, хлорнитроамины, нитроанизидин; наибольшее

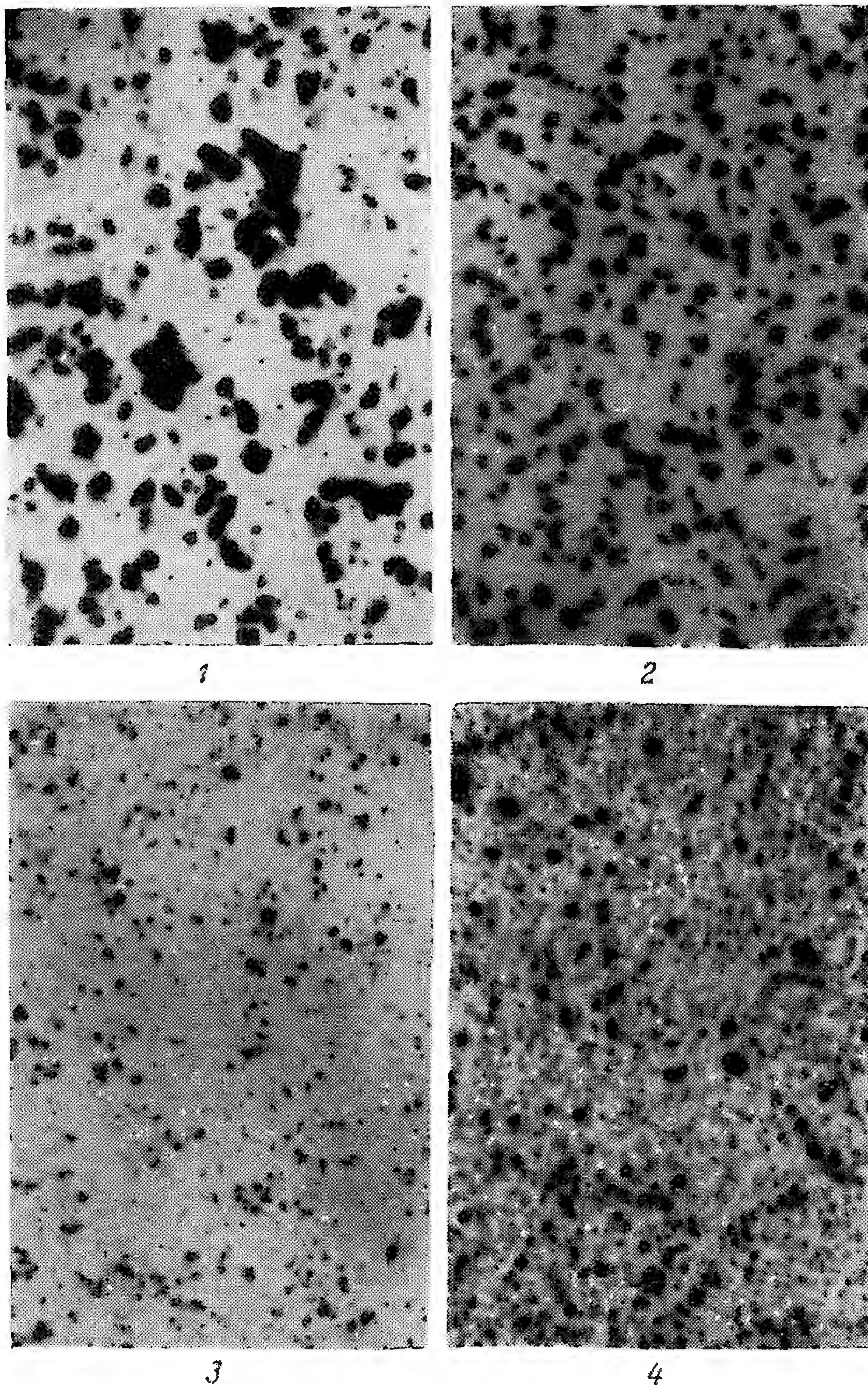
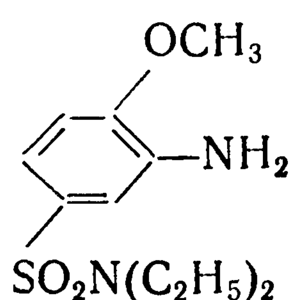


Рис. 180. Зависимость размера частиц (агрегатов) пигмента алого от концентрации растворов при осаждении:

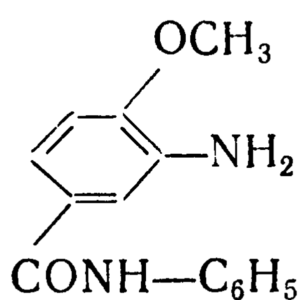
1 — двойная концентрация; 2 — нормальная концентрация; 3 — разбавление в 2 раза; 4 — разбавление в 8 раз.

значение имеют нитро- и хлорамины, которые входят в состав большинства азопигментов.

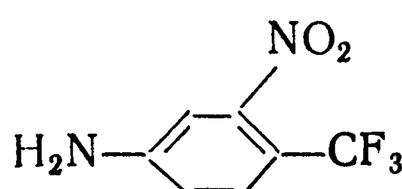
В последние годы проводятся многочисленные исследования с целью создания гаммы азопигментов, обладающих очень высокой светостойкостью и устойчивостью к действию растворителей и нагрева. Это достигается путем применения аминов более сложного состава, из которых наибольшее значение имеют соединения, содержащие сульфамидную (I), карбоксианилидную (II) и трифторметильную (III) группы, а также аминоантрахиноновые производные (IV), например:



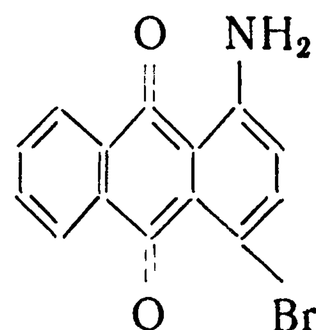
I



II

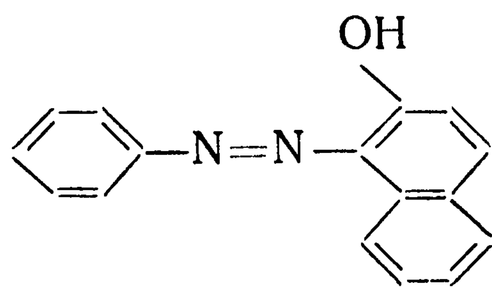


III

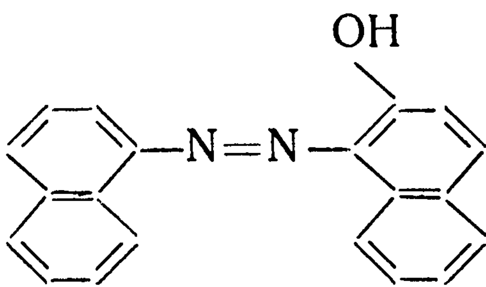


IV

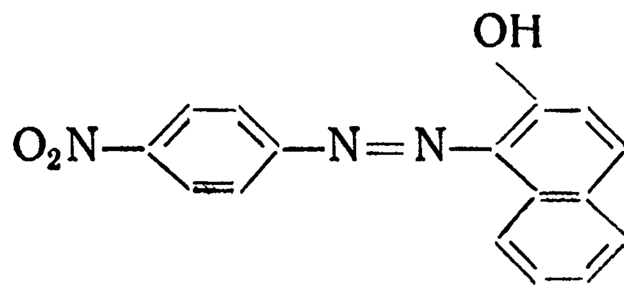
Простейшие азопигменты из β-нафтола и аминов бензольного ряда окрашены в желтый или оранжевый цвет. Замена бензольных ядер нафталиновыми всегда ведет к углублению цвета; например, замена бензольного ядра в соединении V, окрашенном в желтый цвет (краситель жировой оранжевый), нафталиновым приводит к получению соединения VI цвета бордо (нафтиламин бордо).



V



VI



VII

Сильное углубление цвета происходит при введении в состав азокрасителя дополнительных ауксохромов, а также нитрогрупп. Так, например, группа —NO_2, введенная в состав желтого соединения — жирового оранжевого, переводит его в соединение VII красного цвета (краситель паракрасный). Азотолы с простыми аминами, например с *п*-нитроанилином, образуют обычно оранжевые и красные пигменты, с более сложными аминами — фиолетовые и синие соединения.

Разница в оттенках в большей степени зависит от состава амина, чем от нафтола.

Производные анилида ацетоуксусной кислоты и фенилметилпиразолона образуют почти со всеми аминами пигменты желтого цвета различного оттенка: от лимонного до оранжевого.

По азосоставляющей, применяемой для получения пигмента, азопигменты можно разделить на три группы — β-нафтола, азото-

лов и кетонов. Группа β-нафтола ранее имела наибольшее значение. В настоящее время проявляется тенденция к усилению роли группы азотолов и кетонов. Ниже приведены свойства отдельных представителей этих групп.

Группа β-нафтола

Пигмент алый. Это очень яркий пигмент с высокой стойкостью к действию света, воды и извести. Он стоек также к действию масла и спирта; стойкость его к действию органических растворителей умеренная. Оттенок пигмента, его лессирующая способность, а отчасти и стойкость к действию света могут изменяться в зависимости от условий сочетания, а также присутствия диспергаторов, в связи с чем его выпускают под различными названиями (ганза красный Б, литоль шарлах РН, РБЛ, Б и др.).

Пигмент красный Ж и пигмент красный С. Пигменты очень яркого желтовато-красного цвета — марки Ж и синевато-красного — марки С. Стойкость к действию света хорошая, однако несколько ниже, чем у пигмента алого, особенно в разбеленных накрасках; стойкость к действию воды и извести хорошая. В спирте и в масле они заметно растворяются, что ограничивает их применение в производстве нитроэмалей. Их применяют очень широко для производства масляных красок. Эти пигменты известны также под названием паракрасный и паратонер.

Пигменты алый Ж и 2Ж. Пигменты очень яркого цвета — желтовато-красного — марки Ж и красно-оранжевого — марки 2Ж. Они обладают очень высокой стойкостью к действию света, воды и извести; практически стойки к действию спирта и масла, стойкость же к действию растворителей умеренная. Эти пигменты известны также под названием: перманент красный Р (марка Ж) и литоль оранжевый РН (марка 2Ж).

Пигмент бордо. Пигмент темно-бордового цвета; стойкость к действию света хорошая; также стоек к действию воды и извести. Он хорошо растворяется в спирте и других растворителях, значительно растворяется в масле и поэтому применение его весьма ограничено.

Фарблаковый прочно-оранжевый ЗГЛ. Новый фторсодержащий пигмент, аналог пигмента алого, у которого три атома водорода метильной группы заменены фтором. Он отличается очень высокой светостойкостью и интенсивностью и полностью может заменять оранжевый крон.

Группа азотолов

Эти пигменты окрашены большей частью в красный и темно-красный цвет. Они обладают высокой светостойкостью, многие из них — даже в разбавленных накрасках. Стойкость к действию растворителей в ряде случаев хорошая, некоторые же красители

уступают в этом отношении красителям группы β-нафтола. К этой группе относятся: перманент красный Ф2Р, перманент красный Ф4Р, перманент красный ФРЛ, перманент рубин ФРАш.

Эти красители обладают ярким цветом, высокой укрывистостью и интенсивностью и хорошей светостойкостью даже в разбавленных накрасках. Они довольно устойчивы к пробиванию и весьма устойчивы к горячей сушке (120°), при которой их цвет не изменяется или незначительно темнеет.

Литоль прочно-красный тонер В и литоль прочно-красный Р. Сравнительно новые красители, содержащие сульфамидную группу. Они обладают малой растворимостью в маслах и в компонентах, входящих в состав нитроэмалей, т. е. устойчивы к пробиванию.

Литоль кармин ФБ. Новый краситель средне-красного цвета, иногда с синеватым оттенком, содержащий сульфамидную группу. Он обладает очень высокой интенсивностью и светостойкостью, исключительной прочностью к растворителям и щелочам и удовлетворительной стойкостью к нагреванию. Эти свойства и присущий ему трихроматический оттенок обеспечивают широкое применение его в печатных красках, резине, ацетилцеллюлозе и вискозе.

Вулкан прочно-бордо Б, вулкан прочно-рубиновый Б, вулкан прочно-розовый Г. Новые красители, амин которых содержит карбоксиамидную группу. Они дают накраски с высоким блеском и отличаются высокой интенсивностью. Их светостойкость в резине и текстильных волокнах очень высокая, в красках и эмалях — лишь удовлетворительная.

Эти пигменты особенно ценны для окраски резины, так как в отличие от других пигментов группы азотолов они прочны к вулканизации, в частности к действию острого пара.

Нафтол АС красный. Новый фторсодержащий краситель, отличается очень высокой светостойкостью.

Группа кетонов

Пигменты этой группы окрашены в желтый и оранжевый цвет. В качестве кетонов применяются анилид ацетоуксусной кислоты и его производные, фенилметилпиразолон и его производные, а в качестве аминов — те же соединения, что и для нафтолов, а также производные бензидина. К этой группе относятся: пигмент желтый светопрочный 3З, пигмент желтый светопрочный З, пигмент желтый светопрочный, пигмент желтый К, пигмент желтый светопрочный ЗК и пигмент оранжевый НС. Первый из них окрашен в лимонно-желтый цвет, второй — в светло-желтый, третий — в чисто-желтый, а остальные — в разные оттенки оранжевого.

Все эти пигменты весьма близки по своим свойствам. Они обладают выдающимися пигментными свойствами: очень высокой светостойкостью, даже в разбеленных накрасках, высокой устойчивостью к действию воды и извести, очень высокой интенсивностью и высокой укрывистостью (20—30 *г/м²*). Единственным их недостатком является небольшая растворимость в связующем, особенно в растворителях, применяемых в производстве нитролаков. Несмотря на этот недостаток пигменты вполне пригодны для производства нитроэмалей.

К горячей сушке устойчивы лишь темные сорта; светлые сорта при этом весьма сильно темнеют.

Пигменты этой группы известны также под названием ганза желтые и перманент желтые.

Пигменты бензидинового ряда менее светопрочны, чем моноазожелтые, но их прочность к растворителям выше, в связи с чем они применяются для окраски резины.

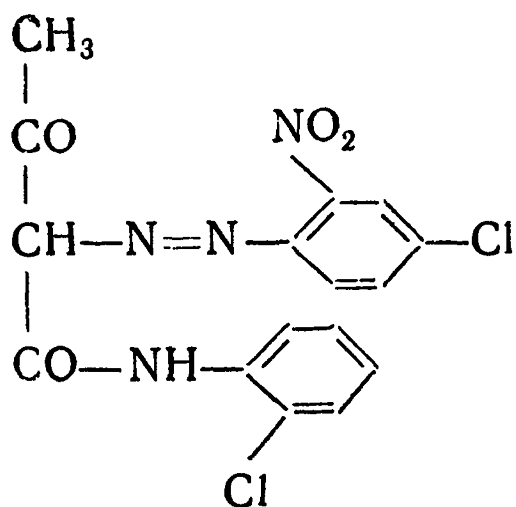
Очень высокими свойствами обладает пигмент перманент желтый НГР, получаемый диазотированием *о*-нитроанилина и сочетанием его с 2,4-диоксихинолином (никелевый комплекс). Цвет его зеленовато-желтый; отличается большой светостойкостью, хорошей устойчивостью к щелочам, растворителям и нагреванию. К его недостаткам относится некоторая тусклость окраски, недостаточно высокая интенсивность и высокая стоимость.

Большое значение приобретают также пигменты, получаемые из аминоантрахинонов при сочетании с различными нафтолами и кетонами. Сам по себе аминоантрахинон при сочетании с нафтолом образует пигменты с мутным цветом. Оказалось, однако, что с 3-бром- и 3-хлораминоантрахиноном получаются яркие пигменты, обладающие очень высокой светостойкостью и устойчивостью к действию масел и растворителей.

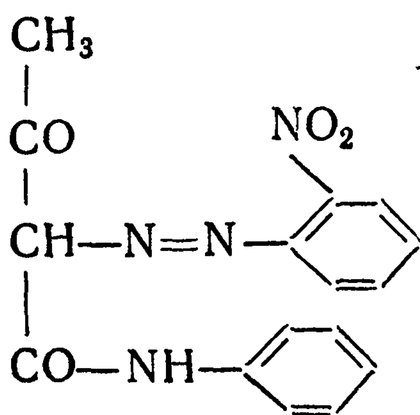
Одним из представителей этой группы является пигмент прядильный оранжевый ГА.

Ниже приведены основные представители азопигментов и их состав.

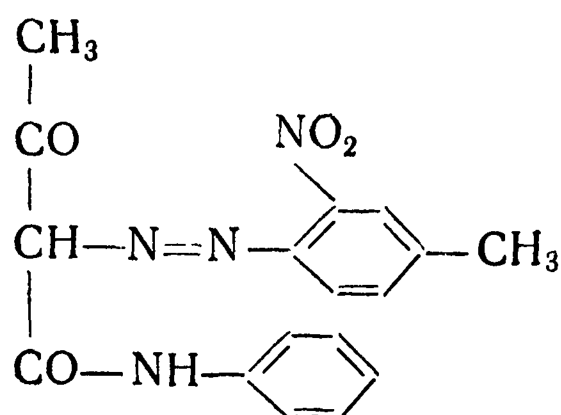
Азопигменты



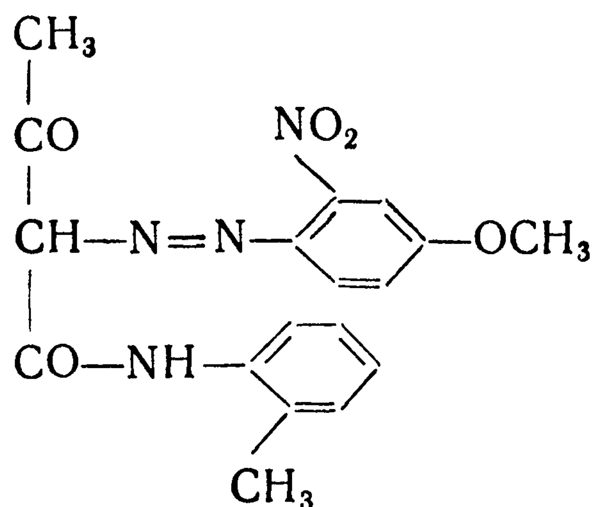
Пигмент желтый светопрочный 23



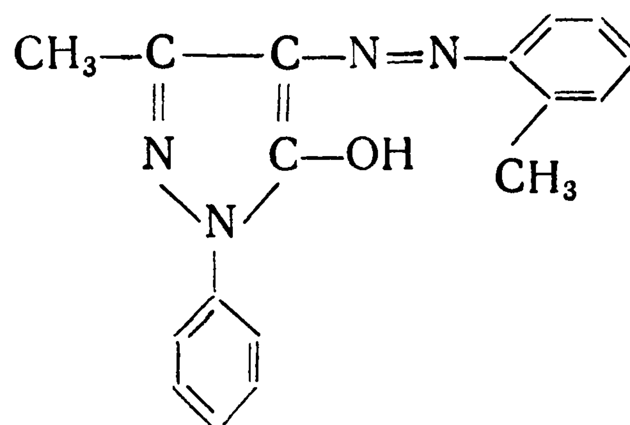
Пигмент желтый светопрочный 3



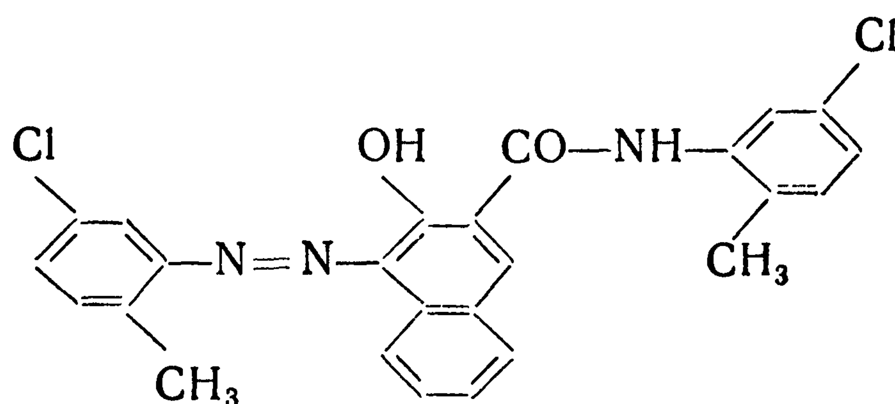
Пигмент желтый светопрочный



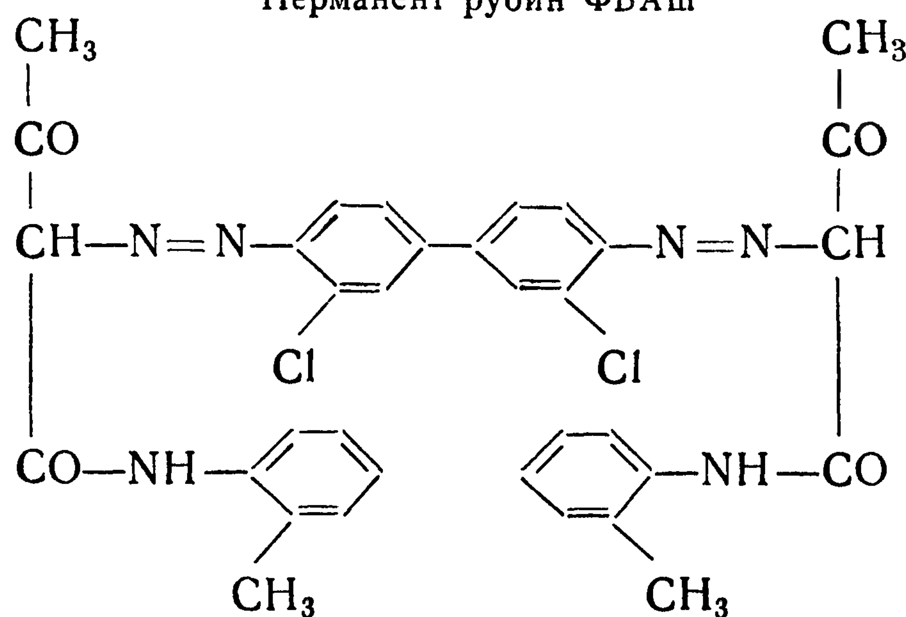
Пигменг желтый светопрочный ЗК



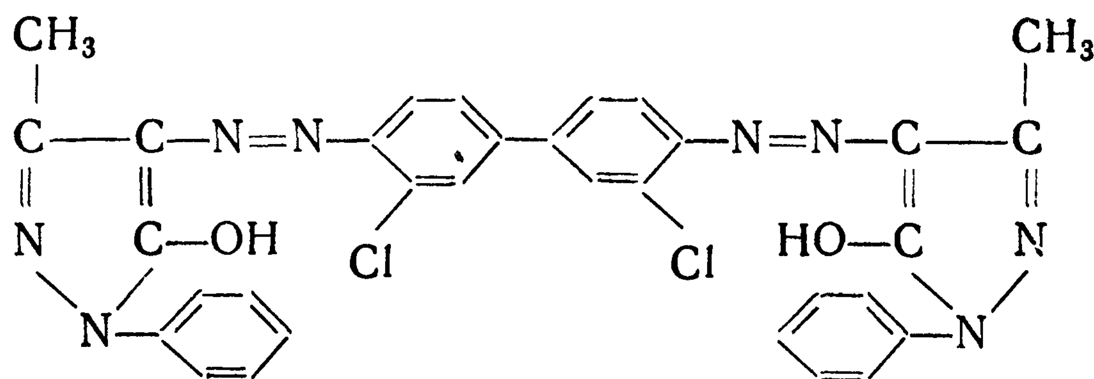
Пигмент желтый К



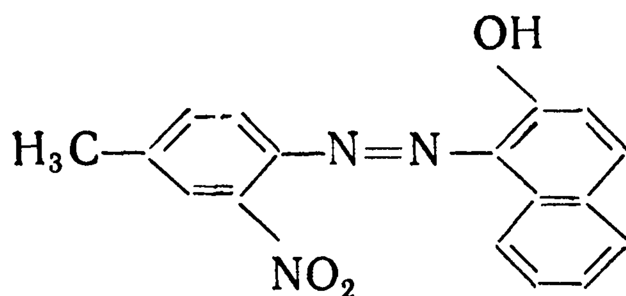
Перманент рубин ФБАш



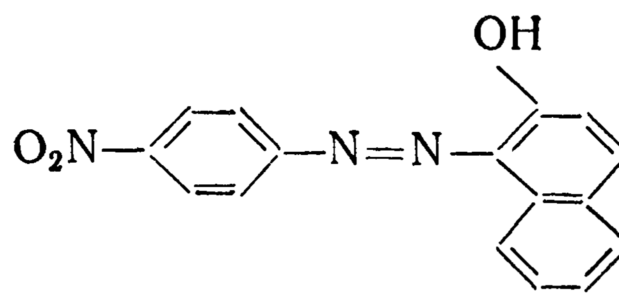
Бензидиновый желтый



Пигмент оранжевый Ж



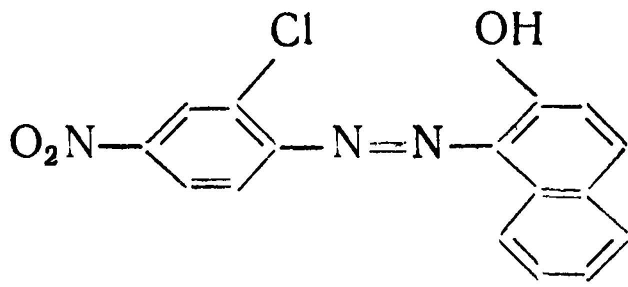
Пигмент алый



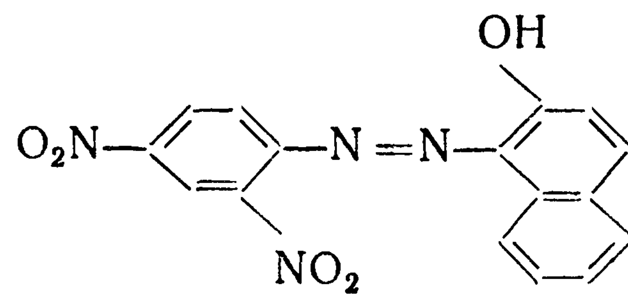
Пигмент красный Ж (паракрасный)*

---

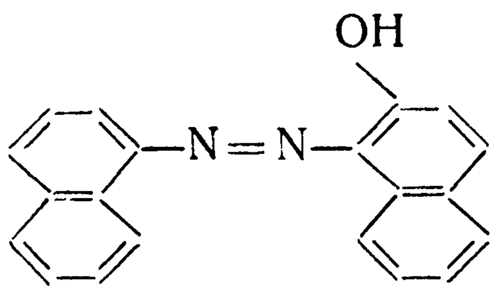
* Пигмент красный С, или паратонер, аналогичен пигменту красному Ж, но при его получении часть β-нафтола (~ 10%) заменяется 2-нафтол-7-сульфокислотой.



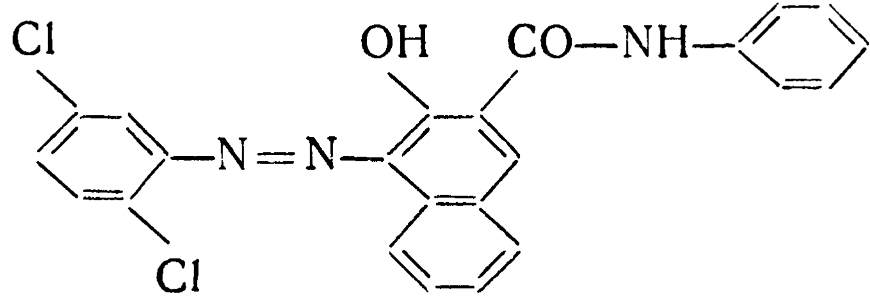
Пигмент алый Ж



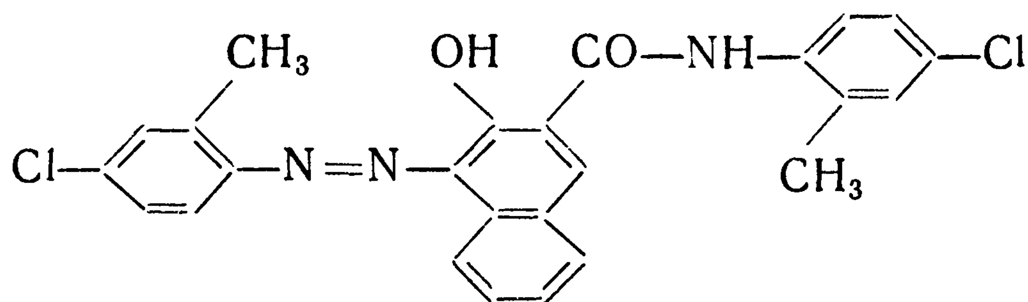
Пигмент алый 2Ж



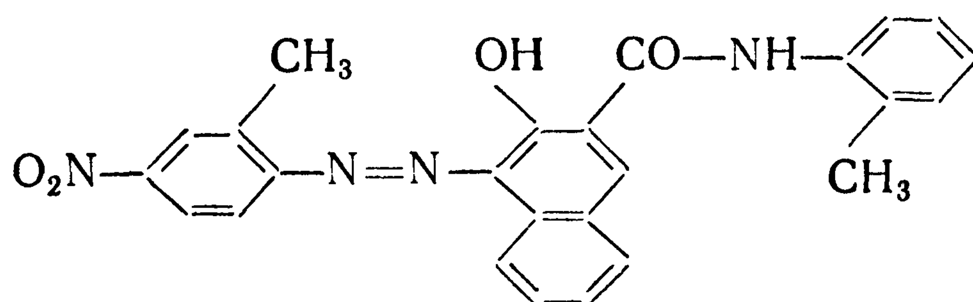
Пигмент бордо



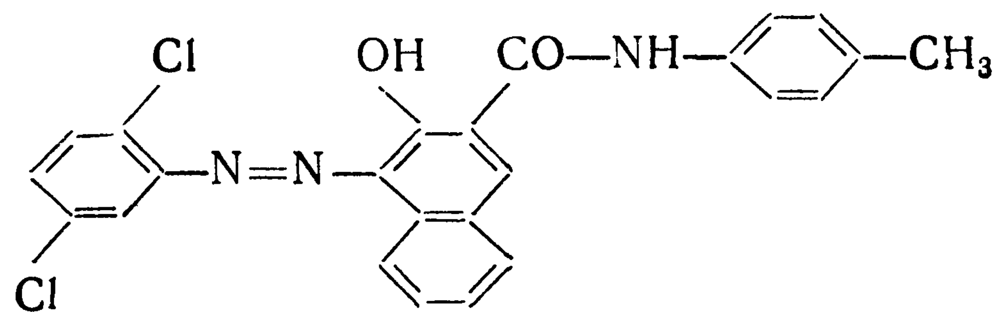
Перманент красный Ф2Р



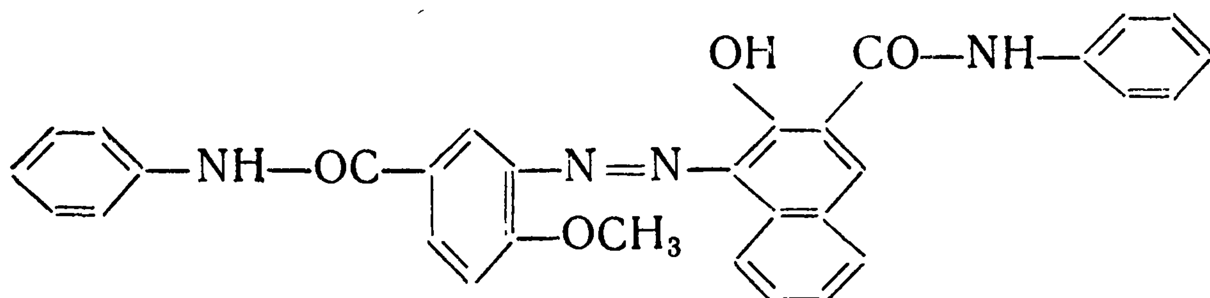
Перманент красный Ф4Р



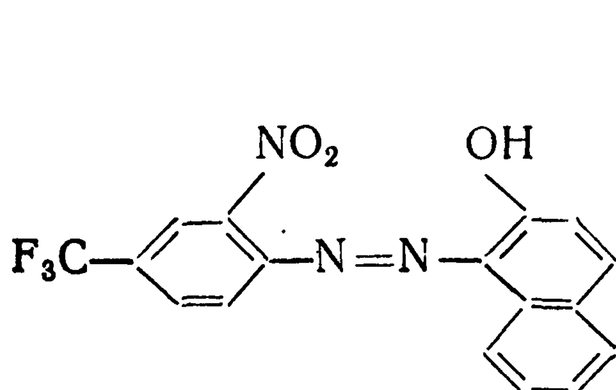
Перманент бордо Ф2Р



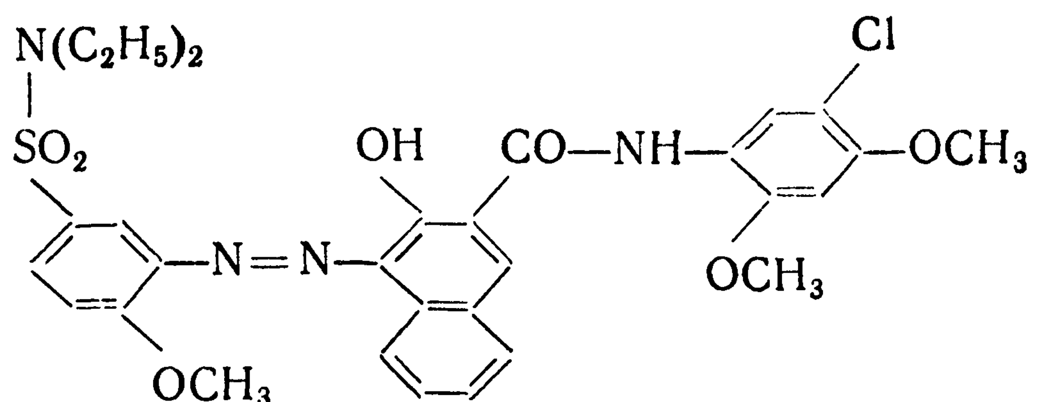
Перманент красный ФРЛ



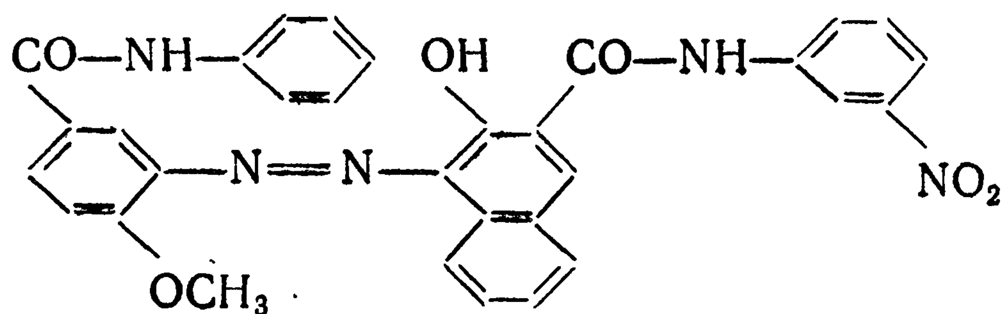
Вулкан прочно-рубин Б



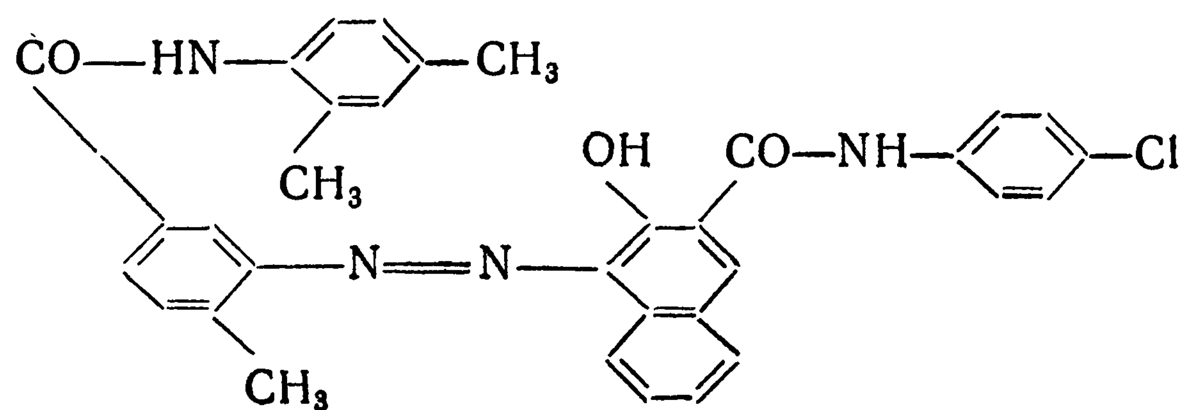
Фарблаковый прочно-оранжевый 3ГЛ



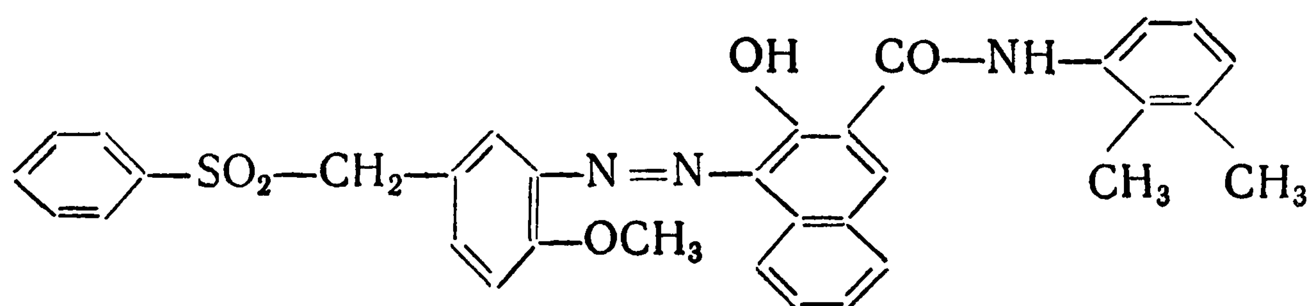
Перманент кармин ФБ



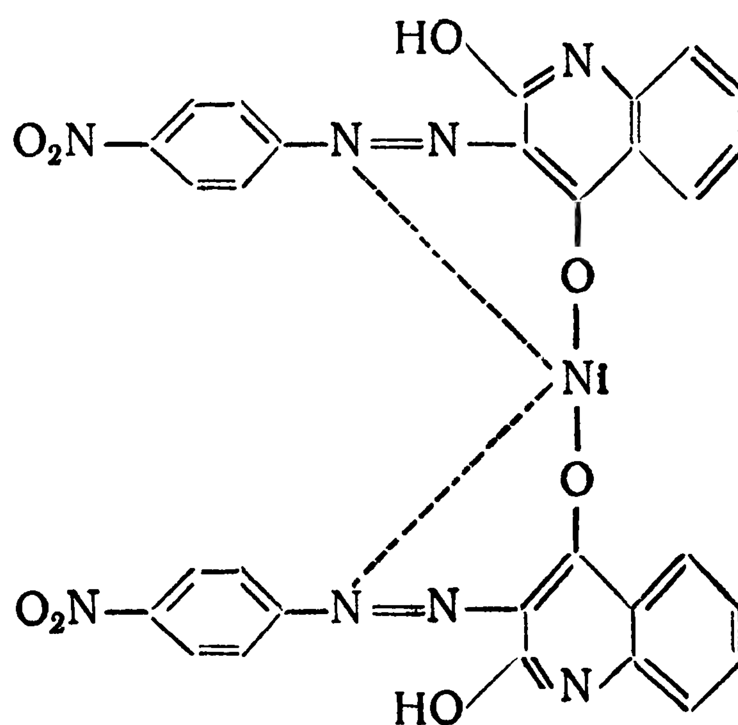
Вулкан прочно-бордо Б



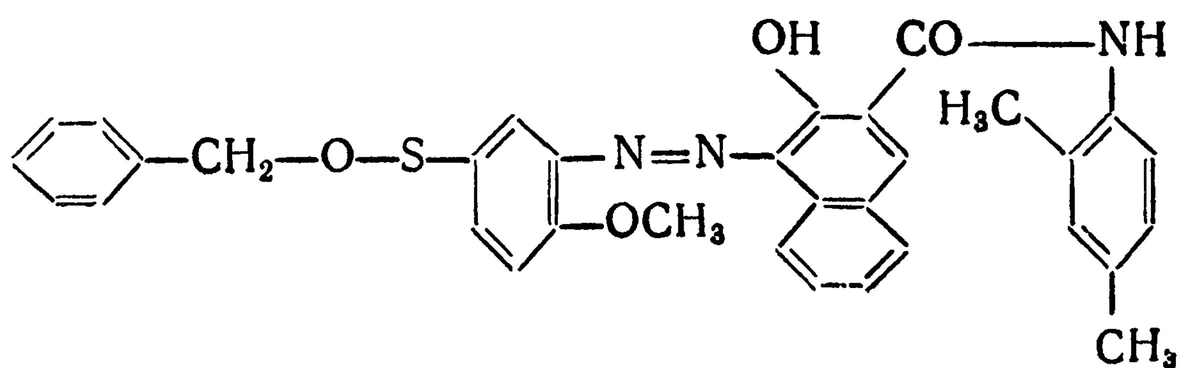
Вулкан прочно-розовый Г



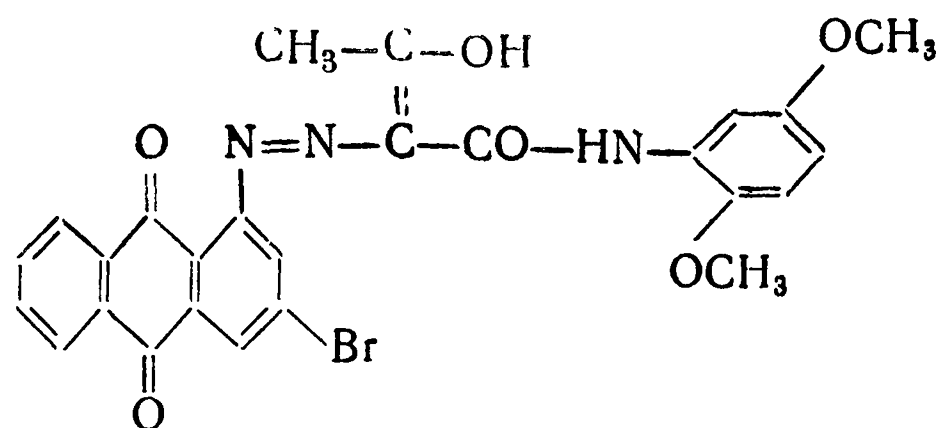
Литоль прочно-красный тонер Б



Перманент желтый НГР
(литозоль прочно-желтый ЗГД)



Литоль прочно-красный Р



Прядильный оранжевый ГА

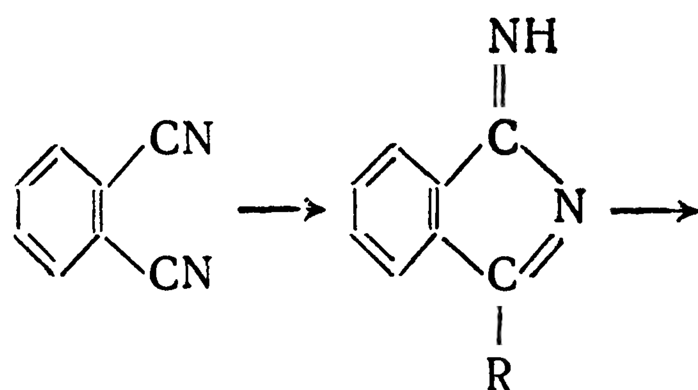
ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Фталоцианиновые красители вошли в практику с 1935 г. Они являются производными фталоцианина, представляющего собой тетрабензопорфиразин [12, 13].

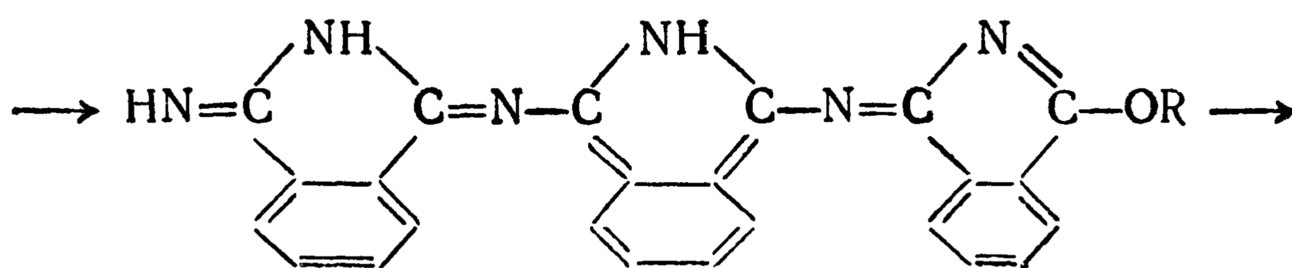
Молекула фталоцианина состоит из четырех азоиндолов, составляющих внутреннюю сферу из 16 чередующихся атомов углерода и азота.

По своему строению фталоцианин близок к естественным красящим веществам — хлорофиллу и гемину, которые являются производными порфина и также характеризуются наличием шестнадцатичленного цикла.

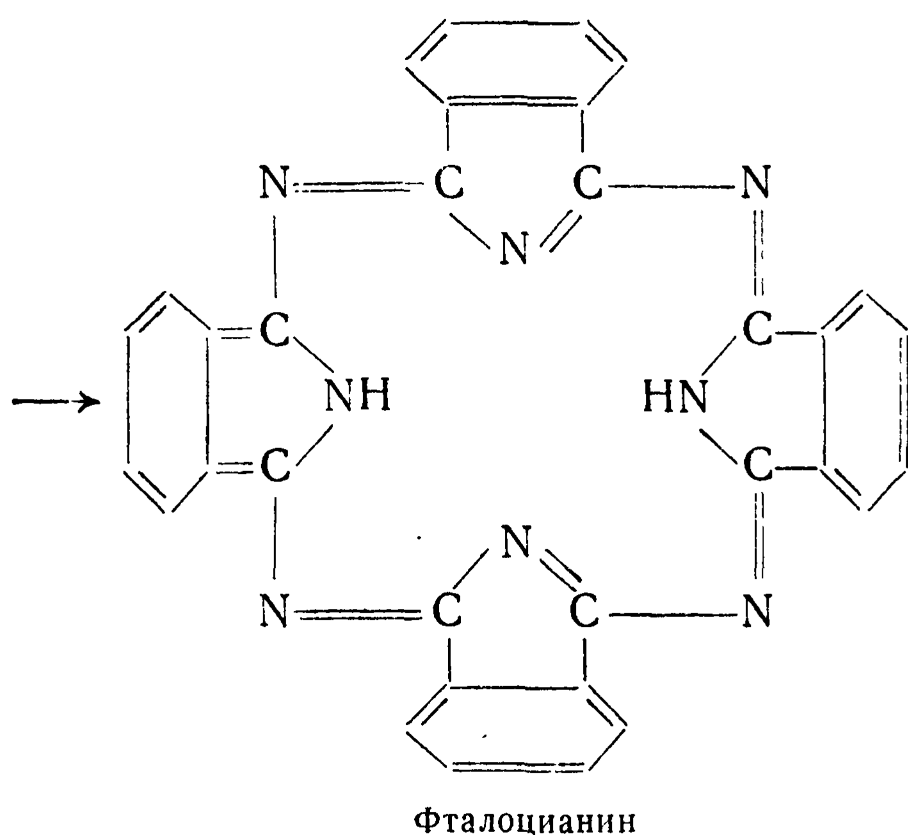
Метод получения фталоцианина может быть представлен следующей схемой:



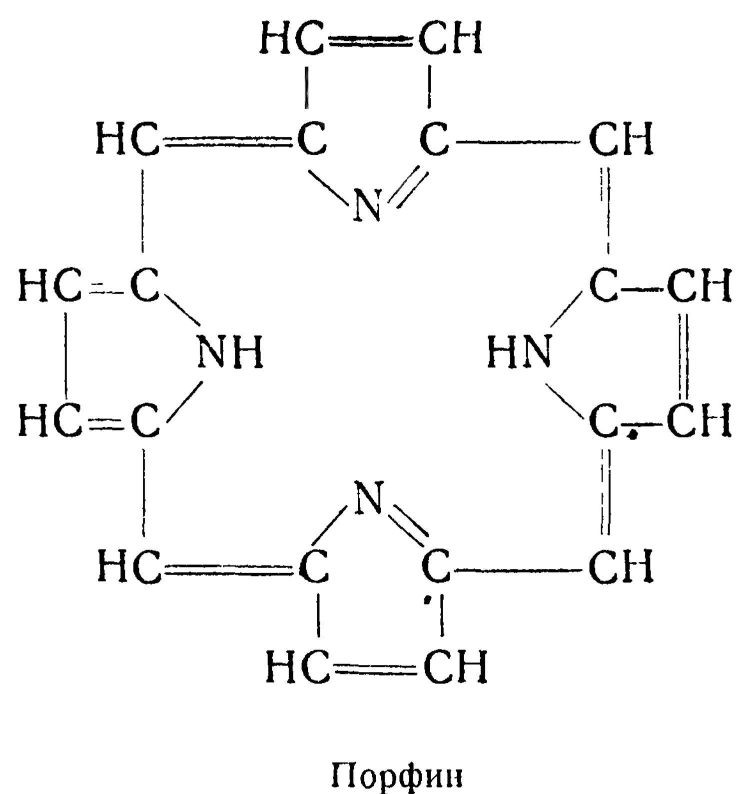
Фталонитрил 2-Иминоизоиндоленин



Полиизоиндоленин



Фталоцианин



Порфин

Фталонитрил реагирует с едкими щелочами, аммиаком, аминами с образованием моноизоиндоленинов, которые конденсируются в полиизоиндоленины. Последние после замыкания цепи и восстановления переходят в фталоцианин.

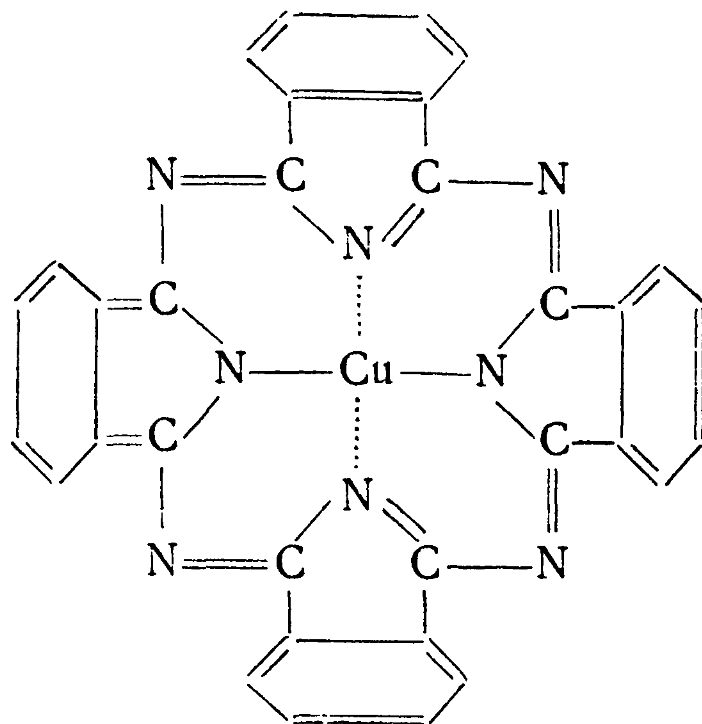
Во фталоцианине имеется 16 атомов водорода, присоединенных к бензольным кольцам, и два центральных атома водорода. Атомы водорода, присоединенные к бензольным кольцам, могут замещаться галоидами, сульфогруппами, фенильными группами, аминогруппами, нитрогруппами и др. Центральные атомы водорода могут замещаться различными металлами, причем соединения калия, натрия, кальция, бария и кадмия обладают свойствами солей, а соединения других металлов — меди, никеля, кобальта, железа и др. — свойствами комплексных соединений.

Соли фталоцианина нелетучи при высоких температурах, не растворяются в органических растворителях и разлагаются при обработке кислотами, выделяя свободный фталоцианин. Комплексные соли фталоцианина устойчивы к действию кислот, сублимируются без разложения и растворимы (слабо) в некоторых органических растворителях.

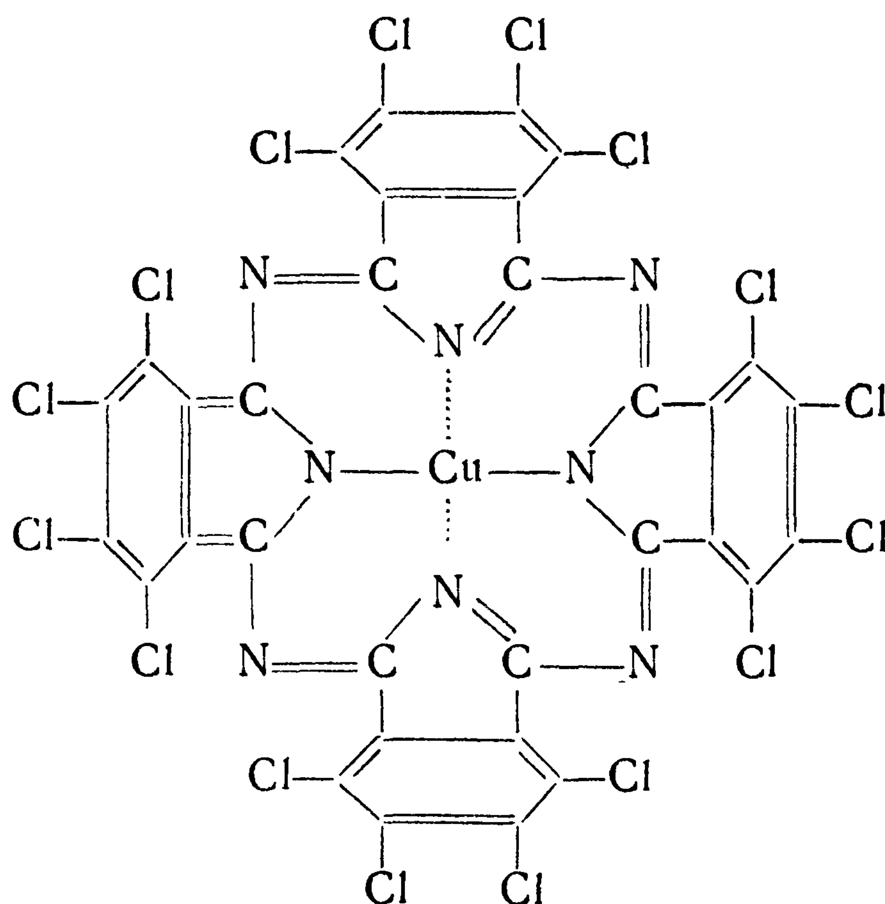
Фталоцианиновые красители в течение многих лет применялись исключительно в качестве пигментов. В настоящее время область их применения значительно расширена. Путем введения различных заместителей удалось получить на их основе водо- и спирторастворимые красители для крашения текстильных волокон и лаков. Сюда относятся сульфокислоты и полидисульфиды фталоцианина меди (светопрочный бирюзовый ГЛ, сульфон ярко-зеленый И), фталоцианины кобальта и др.

Однако заместители снижают светостойкость фталоцианиновых красителей, в связи с чем часто для крашения применяют фталоцианин в тонкодисперсной форме (суспензионное крашение) или получают его непосредственно на волокне.

В качестве пигментов находит применение ограниченное число фталоцианинов, а именно: фталоцианин меди, хлорированный фталоцианин меди и фталоцианин без металла. Некоторое значение приобретает также фталоцианин кобальта.



Фталоцианин меди



Хлорированный фталоцианин меди

Все фталоцианиновые красители, применяемые в качестве пигментов, имеют синий или зеленый цвет.

Синтез фталоцианина меди производится несколькими методами. Наиболее часто его получают путем запекания при высокой температуре смеси фталата меди и мочевины в присутствии катализатора, обычно молибденовокислого аммония. Получаемый в результате реакции светло-синий продукт не является еще пигментом, так как даже после очистки (например, возгонкой) он дает тусклые и бледные накраски.

Для придания продукту реакции пигментных свойств его необходимо подвергнуть последующей обработке, заключающейся обычно в переосаждении из концентрированной серной кислоты. Изменяя условия переосаждения, можно получать различные продажные марки фталоцианина меди — монастраль синий Б, БК, КЦБ и БЖ, отличающиеся по своему оттенку и по красящим свойствам.

В качестве примера можно привести схему обработки плава фталоцианина меди с целью получения пигмента монастраля синего Б: плав растворяют в 5—6-кратном количестве 96%-ной серной кислоты при 140°, раствор размешивают несколько часов и затем к нему медленно приливают сначала небольшое количество воды с таким расчетом, чтобы температура поддерживалась на уровне 140°, а затем большой (25—30-кратный) объем воды. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, затем кипятят с водой при добавлении небольшого количества аммиака. После этого осадок вновь отделяют фильтрованием и полученную пасту смешивают с небольшим количеством маслорастворимого эмульгатора ($\sim$ 2%).

Хлорированный фталоцианин меди получается путем суспендирования или растворения фталоцианина меди в расплавленном криолите или в смеси хлористого алюминия и поваренной соли при температуре 150—200° и последующего хлорирования газообразным хлором при этой же температуре.

Продукт, полученный после хлорирования, еще не пригоден для применения в качестве пигмента, так как он обладает слабой интенсивностью и тусклым цветом. Для получения пигмента высокого качества его необходимо переосадить из концентрированной серной кислоты.

Фталоцианин, не содержащий металла, получается из фталоцианина, содержащего металл, например фталоцианина магния, олова или свинца, обработкой кислотой или из фталоцианина щелочного металла обработкой его метанолом.

Отдельные представители и их свойства. Фталоцианиновые пигменты обычно существуют в двух кристаллических модификациях — α и β. Превращение α-формы в β-форму достигается путем возгонки, нагрева в твердом состоянии (200—300°) или перекристаллизации из высококипящих органических растворителей. Обратный переход β-формы в α-форму осуществляется путем перекристаллизации из концентрированной серной кислоты или из расплава хлористого алюминия и поваренной соли, а также путем набухания в 70%-ной H_2SO_4, при действии трихлоруксусной кислоты или очень интенсивного размола с поваренной солью. Практическую ценность имеет лишь α-форма, так как она наиболее устойчива при обычной температуре и обладает высокими колористическими свойствами и приятным зеленоватым оттенком. β-Форма колористическими свойствами не обладает.

Необходимо отметить, что обе формы различаются по своей микроструктуре — таблитчатой для α- и игольчатой для β-формы, а также по кристаллической структуре.

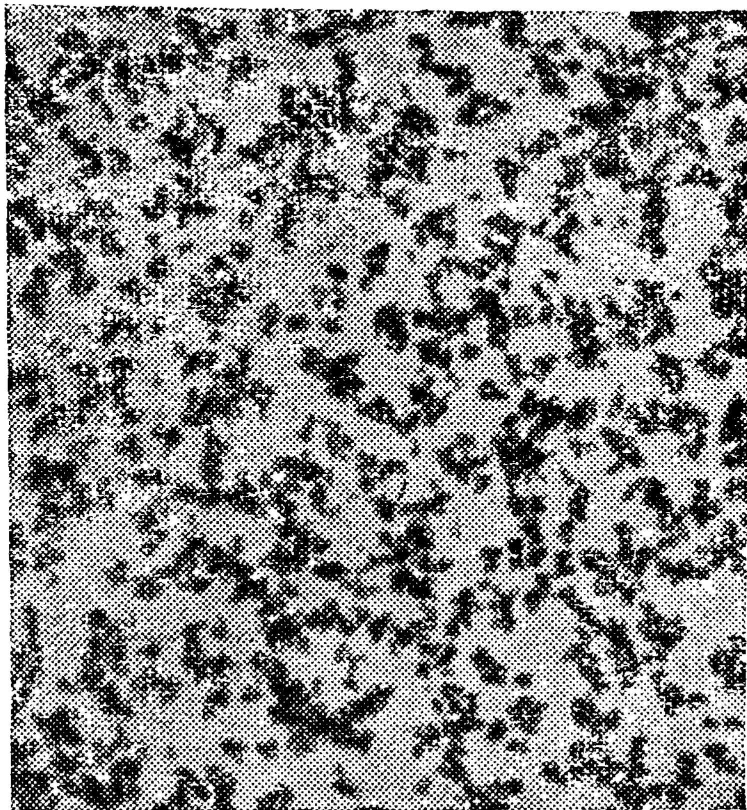


Рис. 181. Фталоцианин меди α-формы под электронным микроскопом (× 20000).

На рис. 181 приведен фталоцианин меди α-формы под электронным микроскопом, а на рис. 182 — рентгенограмма фталоцианина меди.

Фталоцианиновые красители совершенно не растворяются в воде, почти нерастворимы в органических растворителях и необычайно стойки к воздействию химических реагентов. Сильные окислители приводят к разрыву кольца, но при окислении на воздухе разрушение пигментов не происходит. Эти пигменты также стойки к действию восстановителей: хотя некоторые из них и восстанавливаются в жестких условиях, но на воздухе обычно снова окисляются с образованием исходного пигмента. Концентрированные серная, фосфорная, хлорсульфоновая, безводная фтористоводородная и трихлоруксусная кислоты растворяют эти пигменты, но во

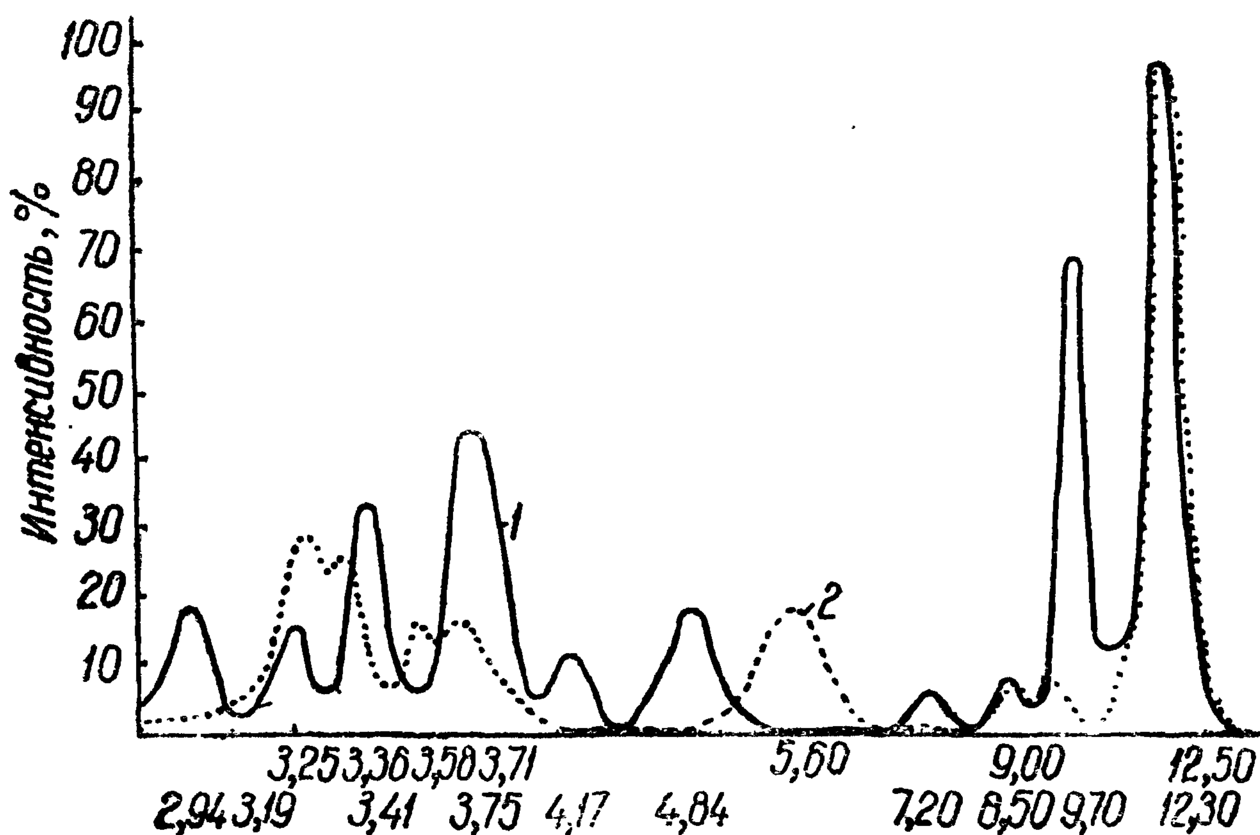


Рис. 182. Рентгенограмма фталоцианина меди:

1 — α-форма; *2* — β-форма.

всех случаях при разбавлении раствора водой пигменты снова выпадают в осадок.

Фталоцианиновые пигменты необычайно стойки к действию повышенных температур, например многие из них возгоняются в вакууме при температуре около 500°. Их стойкость к действию света и атмосферных явлений необычайно высока: даже разбавленные белилами их накраски не разрушаются при длительной экспозиции на солнечном свету и на открытом воздухе.

Основным недостатком фталоцианиновых пигментов является склонность к кристаллизации и флокуляции в присутствии некоторых органических связующих и растворителей: нитроцеллюлозного лака, этилацетата, толуола, ксилола и др. Даже при непродолжительном хранении пасты или суспензии пигмента в этих связующих или растворителях происходит изменение оттенка, сниже-

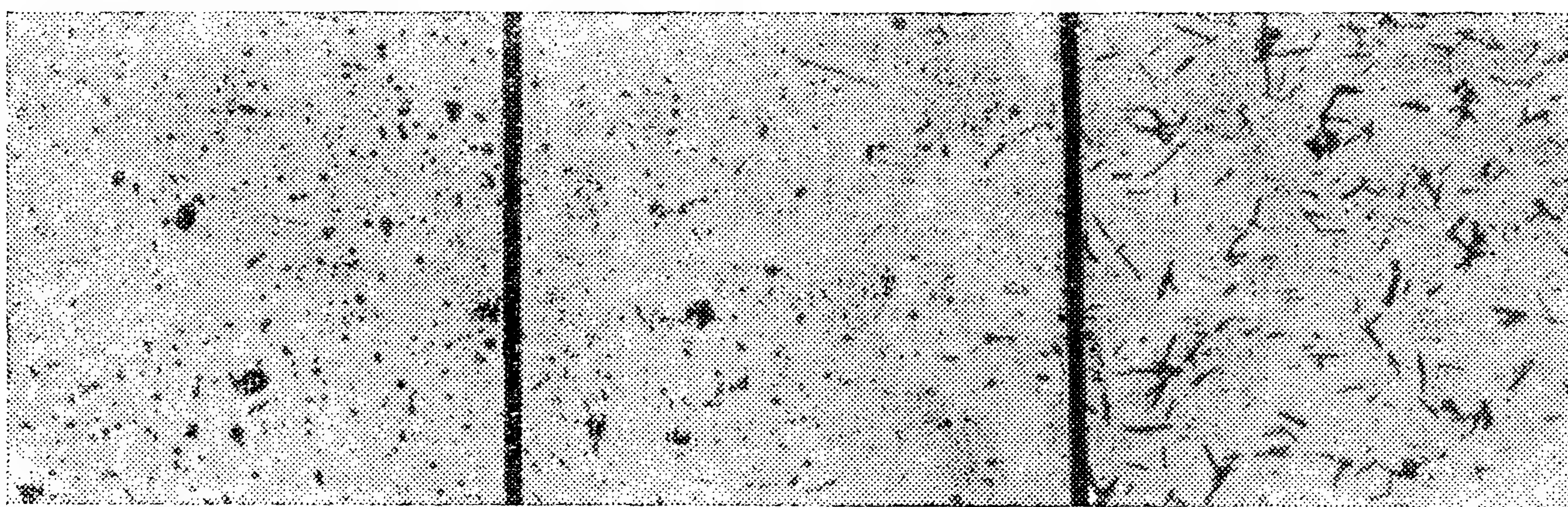


Рис. 183. Изменение микроструктуры при переходе α-формы фталоцианина меди в β-форму.

ние укрывистости, а иногда и полная потеря красящей способности. Это явление наблюдается особенно резко в случае очень тонкодисперсных пигментов и связано с сильным уменьшением удельной поверхности и увеличением размеров частиц пигмента под действием растворителей; удельная поверхность снижается до 4,3 $м^2/г$, а размер частиц повышается до 4 μ (средний размер частиц повышается до 0,9 μ). На рис. 183 показано изменение микроструктуры при переходе α-формы фталоцианинового синего в β-форму.

В настоящее время установлена возможность устранять эти недостатки путем регулируемого укрупнения размера частиц. В качестве примера приводим один из способов проведения этой операции: вначале получают тонкодисперсный пигмент осаждением его из серной кислоты в присутствии поверхностно-активных веществ. Полученную кислую пасту пигмента сушат и обрабатывают при нагревании органическими растворителями (бензолом, ксилолом) для увеличения размера частиц выше 2 μ. Укрупненный пигмент размалывают в течение 12—14 час. с инертными веществами — NaCl, $CaCO_3$, диатомитом — с целью уменьшения размера частиц до 1—2 μ. Хлористый натрий после размола уда-

ляют при промывании водой, углекислый кальций — кислотой; диатомит остается в качестве наполнителя. Измельченный пигмент нагревают с толуолом для стабилизации частиц, размер которых при этом не изменяется, т. е. остается равным 1—2 μ.

Обработанный таким образом пигмент сохраняется длительное время в органических связующих и растворителях без изменения своего цвета, интенсивности и размера частиц. На рис. 184 показано влияние бензола на микроструктуру фталоцианина меди.

Склонность к кристаллизации может быть также устранена путем более полного перевода метастабильной β-формы в α-форму,

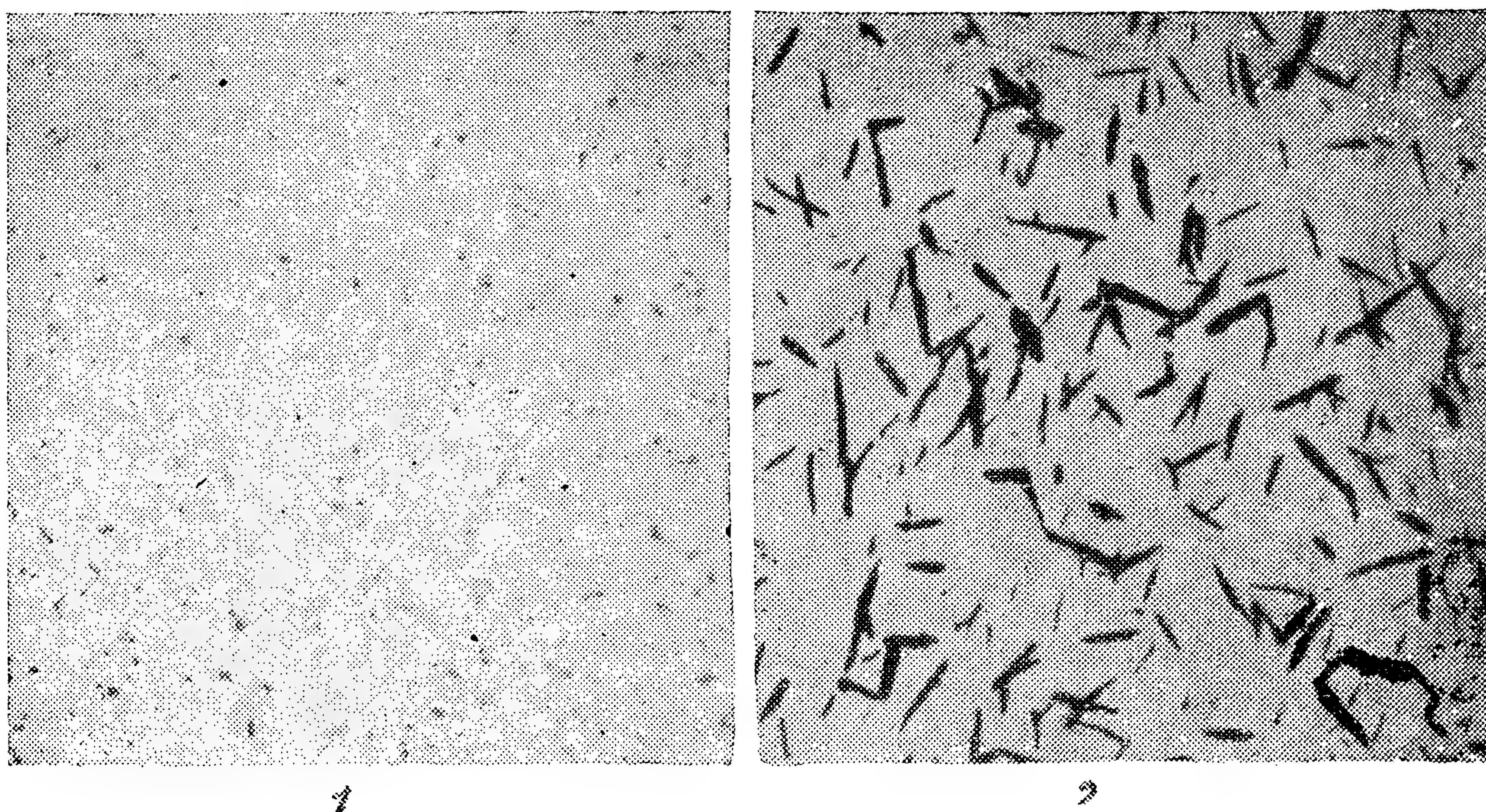


Рис. 184. Влияние бензола на микроструктуру фталоцианина меди (время обработки 24 часа):

1 — стабилизированный пигмент остается без изменения в α-форме; 2 — нестабилизированный пигмент превращается в β-форму с сильным увеличением размеров частиц.

так как установлено, что β-форма более склонна к кристаллизации и флокуляции.

Фталоцианин меди. Этот пигмент известен под названиями фталоцианиновый синий и монастраль синий. Его состав может быть выражен формулой $C_{32}H_{16}N_8Cu$ (мол. вес 575,73). Он обладает блестящим синим цветом, очень высокой укрывистостью, равной 4—5 *г/м*^{2}, и интенсивностью, примерно в 2—3 раза большей, чем у железной лазури. Его удельный вес 1,56; маслоемкость 1-го рода 55—70, 2-го рода 240—270; насыпной вес 200 *г/л*; удельная поверхность 26 *м*^{2}*/г*; средний размер частиц 0,15 μ. Он нерастворим во всех обычных растворителях, очень стоек по отношению к свету, атмосферным воздействиям, нагреванию, действию кипящей соляной кислоты. К его недостаткам относится бронзовый

отлив его насыщенных накрасок, но при достаточном разведении связующими или разбавлении белилами этот отлив почти исчезает.

Значение фталоцианина меди в качестве пигмента чрезвычайно велико, так как он является единственным стойким органическим пигментом синего цвета, обладающим ярким, насыщенным цветом и высокой интенсивностью, чем он резко отличается от нестойких к действию света синих осажденных основных красителей и от тусклых, обладающих низкой интенсивностью кубовых (индантреновых) красителей. Он превосходит по своим свойствам также и синие минеральные пигменты, а именно: железную лазурь, нестойкую к действию щелочей и недостаточно стойкую к свету, и ультрамарин, обладающий низкой интенсивностью и нестойкостью к действию кислот.

Фталоцианин меди применяют для получения красок всех видов, т. е. для производства типографских и художественных красок, масляных красок и эмалей, нитроэмалей, а также для окрашивания каучука, линолеума, бумаги и других материалов. Он имеет особое значение для получения зелени путем смешивания с желтыми пигментами.

Хлорированный фталоцианин меди. Он известен так же как монастраль зеленый $C_{32}HCl_{15}N_8Cu$ (мол. вес 1093, уд. вес 2,06) и представляет собой яркий синевато-зеленый пигмент с оттенками от светло- до темно-зеленого в зависимости от условий диспергирования. Он обладает почти всеми свойствами нехлорированного фталоцианина меди: высокой укрывистостью и интенсивностью, большой стойкостью по отношению к свету, атмосферным воздействиям, различным реагентам, включая окислители и восстановители, и нагреванию.

Хлорированный фталоцианин меди можно применять для красок всех видов, однако в связи с наличием значительного ассортимента устойчивых и ярких зеленых пигментов (свинцовые зелени, окись хрома, зеленый кобальт) его значение не так велико, как нехлорированного фталоцианина меди.

Фталоцианин, не содержащий металла. Этот пигмент не отличается по своим свойствам от фталоцианина меди, за исключением лишь наличия у него зеленоватого оттенка. Он также нерастворим в органических растворителях, стоек к действию повышенных температур, кислот и щелочей и отличается высокой укрывистостью и интенсивностью.

Фталоцианин, не содержащий металла, получают более сложными способами, чем фталоцианин меди, вследствие чего его применяют в значительно меньших количествах. Его применение обусловлено ярким зеленовато-синим оттенком, который не удается получить смешением хлорированного и нехлорированного фталоцианинов меди.

Для этого пигмента характерен более легкий переход α-формы в β-форму, чем объясняется наблюдающееся иногда изменение цвета окраски при горячей сушке и при вулканизации.

Фталоцианин, не содержащий металла, выпускается также в виде хлорированного продукта с содержанием 14—15 атомов хлора. Этот пигмент обладает зеленым цветом и известен под названием монастраль зеленый 2Г.

Хлорирование фталоцианина производят при температуре 155—160° в расплавленном фталевом ангидриде. Продукт реакции очищают растворением в хлорсульфоновой кислоте или в моногидрате, затем осаждают водой.

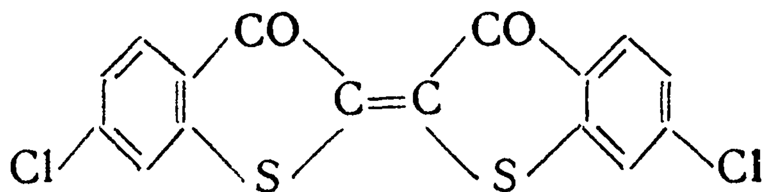
Фталоцианин кобальта, а также смесь незамещенных и замещенных фталоцианинов кобальта являются кубовыми красителями яркого зеленовато-синего цвета, обладают чрезвычайной светостойкостью и представляют также определенный интерес в качестве пигментов.

Наибольшее значение имеет краситель ярко-голубой З.

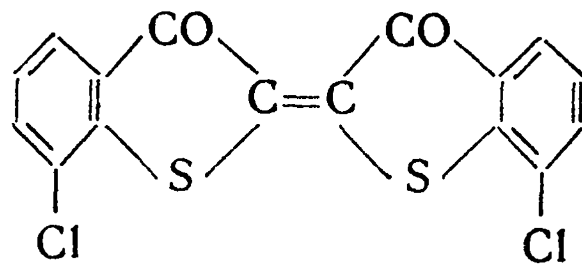
КУБОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

В качестве пигментов применяются как индигоидные, так и *кубовые антрахиноновые красители.*

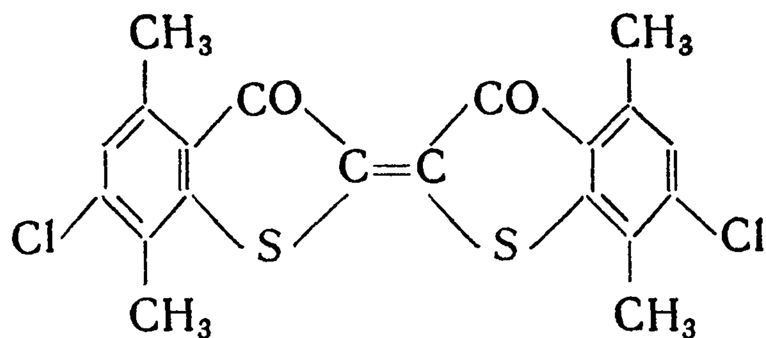
Из индигоидных красителей наибольшее значение имеет тиоиндиго и его производные, в основном хлорпроизводные, например:



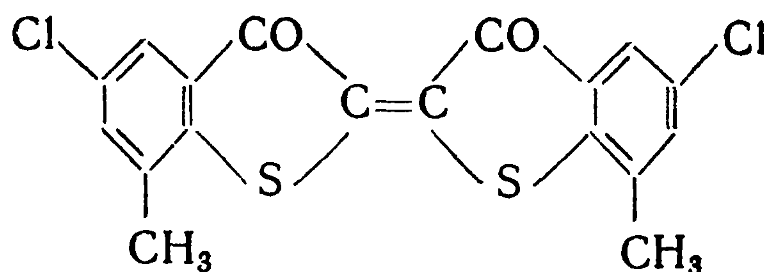
Тиоиндиго оранжевый Ж



Тиоиндиго прочно-розовый



Тиоиндиго красно-фиолетовый

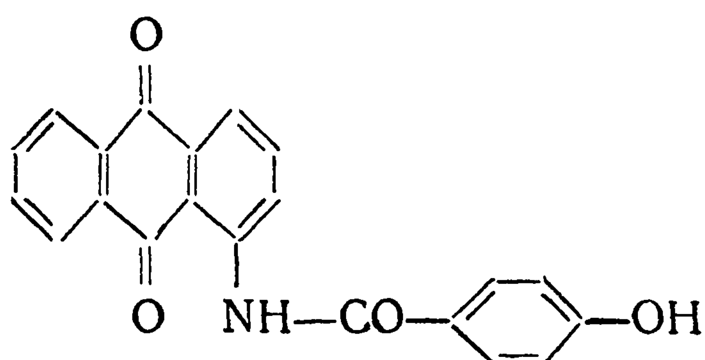


Тиоиндиго фиолетово-красный

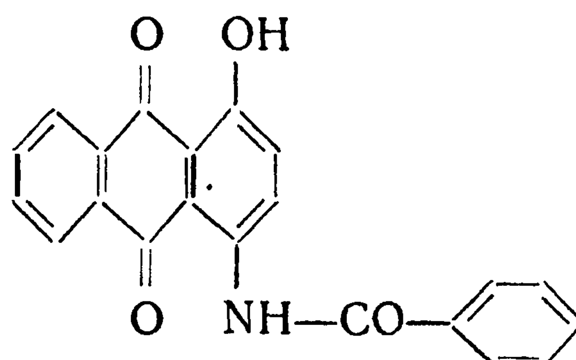
Индигоидные красители обладают ярким и насыщенным цветом, но вследствие частичной растворимости в органических растворителях их применение в качестве пигментов ограничено.

Кубовые антрахиноновые красители по методам производства и по свойствам разделяются на группы. Из них наибольшее значение имеют группы: ациламиноантрахинона, индантрона и флавантрона, бензантрона, антрахинонакридона и др.

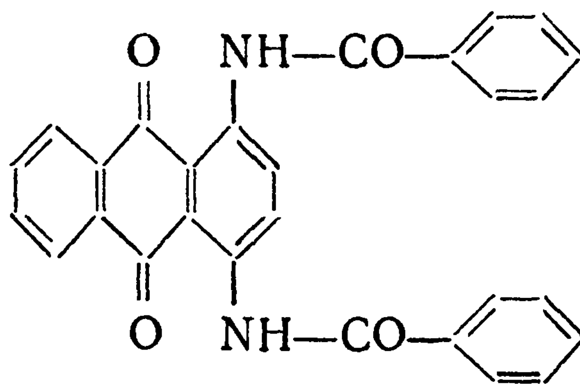
1. Ациламиноантрахиноновые красители принадлежат к числу кубовых красителей с наиболее простым строением. Среди них преобладают красители желтого цвета, встречаются также красного цвета, например:



Пигмент желтый антрахиноновый

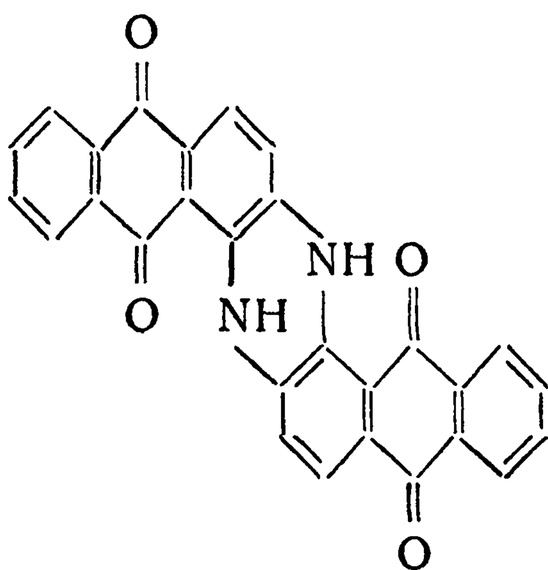


Пигмент розовый антрахиноновый

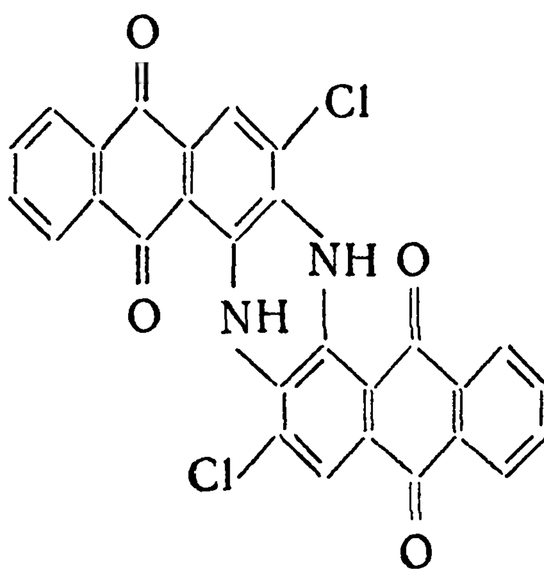


Кубовый желтый ЖХ

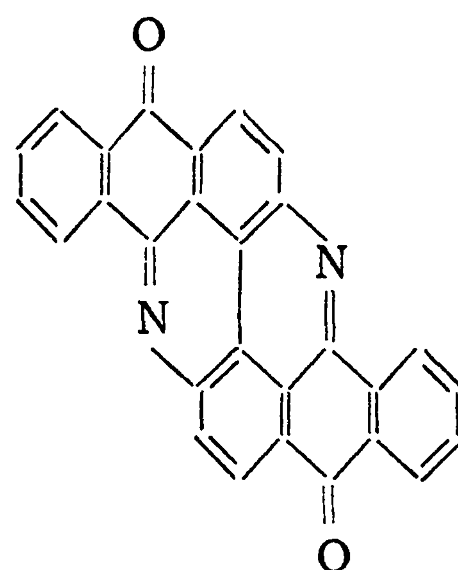
2. Из группы индантрона и флавантрона наибольшее значение имеют красители: индантрен синий, получивший у нас техническое название кубовый синий О, дихлориндантрен, известный под названием кубовый голубой К, и флавантрен, выпускаемый под названием кубовый желтый Ж.



Кубовый синий О



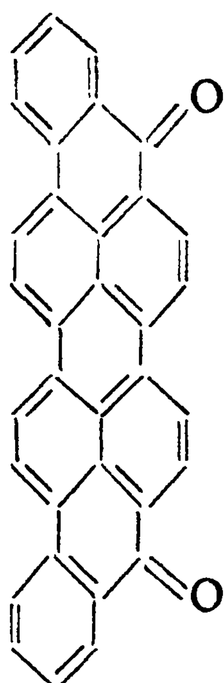
Кубовый голубой К



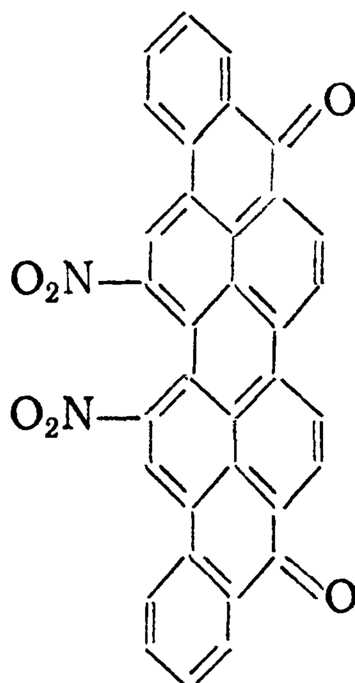
Кубовый желтый Ж

3. Основными представителями группы бензантрона являются: виолантрон, выпускаемый под названием кубовый темно-синий О, его динитропроизводное — индантрен зеленый Б, диметоксипроизводное — кубовый ярко-зеленый С и дибромдиметоксипроизвод-

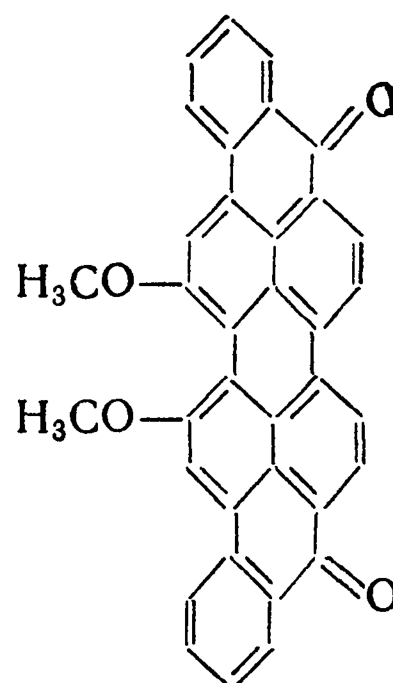
ное — кубовый ярко-зеленый К, а также изовиолантрон, известный под названием индантрен фиолетовый Р.



Кубовый темно-синий О

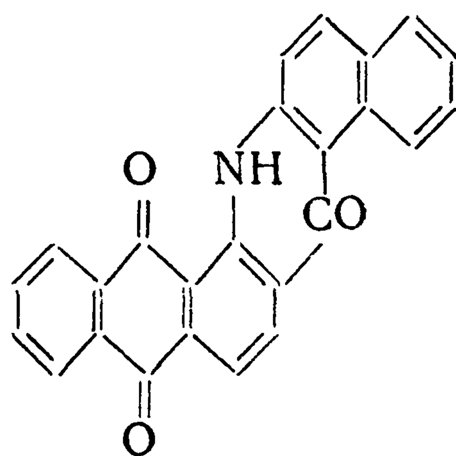


Индантрен зеленый Б

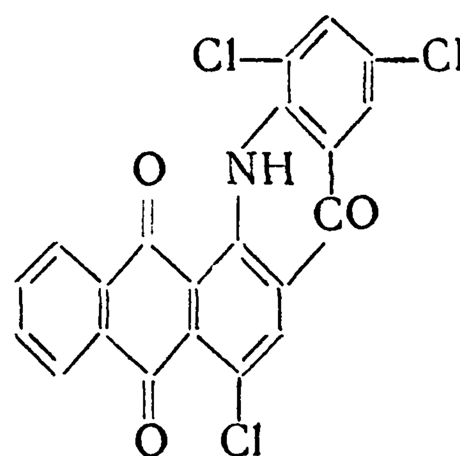


Кубовый ярко-зеленый С

4. К антрахинонакридоновым красителям относятся кубовый красный КХ и индантрен ярко-красный 2АшИ. Главным преимуществом этой группы красителей является их цвет — оранжевый и красный, представленный незначительно у других антрахиноновых кубовых красителей.



Кубовый красный КХ



Индантрен ярко-красный 2АшИ

К разным группам этих красителей относятся индантренрубин РД (группа пиразолантрона), индантрен золотисто-оранжевый ГА и индантрен оранжевый 2РТА (группа пирантрона).

Все кубовые красители нерастворимы в воде, большинство из них обладает высокой, а некоторые и выдающейся светостойкостью, однако лишь немногие из них применяют в качестве пигментов. Объясняется это высокой стоимостью кубовых красителей, а также не очень большой стойкостью к действию света и растворителей наиболее простых их представителей, отличающихся ярким и насыщенным цветом, например индигоидных и ациламиноантрахиноновых красителей. Красители же с более сложным строением молекул отличаются большой прочностью к действию света, атмосферных воздействий, растворителей и т. д., но их цвет не обладает достаточной яркостью и интенсивностью. Так, например, красители

кубовый синий и хлориндантрен в чистом виде почти черного цвета, а в разбеленных накрасках — серого цвета с синим или зеленым оттенком. Индантрен оранжевый дает накраски не оранжевого, а коричнево-красного цвета. Кубовый желтый дает мутные оранжево-желтые накраски, сильно темнеющие при облучении. Эти красители обладают ярким и насыщенным цветом только в молекулярном или тонкодиспергированном состоянии, т. е. в растворе или при нанесении их на текстильное волокно.

Был сделан ряд попыток улучшить цвет стойких кубовых красителей диспергированием их различными способами: энергичным размолом, переосаждением из концентрированной серной кислоты, растворением их в виде лейкосоединения (действием гидросульфита в щелочной среде) с последующим осаждением красителя на различных минеральных и некоторых органических наполнителях.

Для переосаждения из серной кислоты краситель осторожно растворяют в 10—15-кратном количестве моногидрата и затем вливают этот раствор в воду, взятую в 15—25-кратном количестве от веса серной кислоты. Температура растворения колеблется от 20 до 80°, а температура разбавления — от 20 до 100°, в зависимости от состава красителя.

Для переосаждения кубовых красителей в присутствии наполнителей или жировых эмульсий приготовляют куб красителя растиранием его со смачивающими веществами (например, со спиртом) и с концентрированным раствором едкой щелочи с последующим восстановлением разведенной суспензии красителя гидросульфитом натрия. Полученный раствор лейкосоединения красителя смешивают затем с наполнителями или с жировой эмульсией и всю массу размешивают до окисления лейкосоединения, затем осадок коагулируют добавлением солей, например хлористого кальция.

Примерные соотношения реагентов: 100 вес. ч. красителя, 100 вес. ч. спирта, 200 вес. ч. 40—45%-ного едкого натра, 10 000 вес. ч. горячей воды (60°), 100 вес. ч. гидросульфита натрия. Жировую эмульсию получают эмульгированием касторового масла в водном растворе мыла: 100 вес. ч. олеинового мыла, 1000 вес. ч. воды и 200 вес. ч. касторового масла.

Для получения жировых паст кубовых красителей можно применять и другие эмульсии на основе канифольного мыла, искусственных смол и др.

Переосаждение кубовых красителей из серной кислоты лишь незначительно улучшает их цвет и интенсивность. Переосаждение же в присутствии жировых эмульсий значительно улучшает красящие свойства кубовых красителей. Однако их цвет все же остается недостаточно живым и насыщенным, поэтому применение их в качестве пигментов ограничено.

Отдельные представители

Пигмент желтый антрахиноновый и пигмент розовый антрахиноновый. Эти пигменты обладают насыщенным ярким цветом, удовлетворительной укрывистостью и весьма высокой интенсивностью. Они заметно растворяются в органических растворителях. Стойкость их к действию света хорошая, но не превосходит стойкости более дешевых азопигментов (нерастворимых азокрасителей).

Тиоиндиго ярко-оранжевый Ж и тиоиндиго красно-фиолетовый. Они характеризуются насыщенным ярким цветом и высокой стойкостью к действию света. В органических растворителях растворяются в заметных количествах.

Кубовый синий. Пигмент, почти нерастворимый в обычных органических растворителях, выдерживает без разложения нагревание до 470° на воздухе и до 400° в концентрированной серной кислоте; он отличается исключительной стойкостью к действию света и атмосферных влияний, но в порошкообразном состоянии его цвет тусклый и ненасыщенный. Улучшения его цвета пытаются достичь переосаждением из концентрированной серной кислоты или из щелочного гидросульфитного раствора лейкосоединений в присутствии диспергирующих и смачивающих веществ или жировой эмульсии.

Кубовый темно-синий О. Это темно-фиолетовый порошок, нерастворимый в воде и слабых кислотах, но растворимый в спирте и щелочах. Накраски этим красителем прочны во всех отношениях. Этот краситель, так же как кубовый синий, приобретает технические свойства в качестве пигмента при переосаждении из серной кислоты или из щелочного раствора.

Кубовый ярко-зеленый Ж. Этот краситель имеет все преимущества индантреновых красителей и дает накраски, по чистоте и яркости не уступающие трифенилметановым красителям.

Все эти красители, т. е. кубовый синий, кубовый темно-синий О, кубовый ярко-зеленый С и Ж, применяют также в смеси с гидратом окиси алюминия. Обычно пигменты получают путем добавления раствора сернокислого алюминия к щелочному кубу с последующим окислением лейкосоединения.

Кубовый красный КХ и кубовый красный 2АшИ. Красители, отличающиеся большой стойкостью к действию света и различных агентов. Они обладают высокой точкой плавления и очень незначительной растворимостью в органических растворителях. В целях очистки и диспергирования могут быть перекристаллизованы из концентрированной серной кислоты.

Значительным дефектом кубового красного КХ является тусклость его накраски; кубовый красный 2АшИ отличается большей яркостью.

Индантрен золотисто-оранжевый ГА и индантрен оранжевый 2РТА отличаются необыкновенной прочностью.

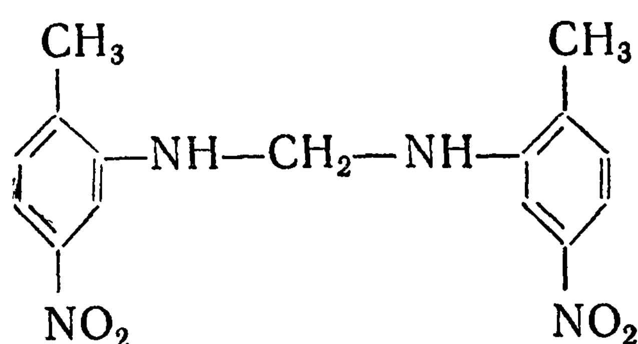
Кубовый ярко-оранжевый является наиболее ярким оранжевым кубовым красителем.

ПИГМЕНТНЫЕ НИТРО- И НИТРОЗОКРАСИТЕЛИ

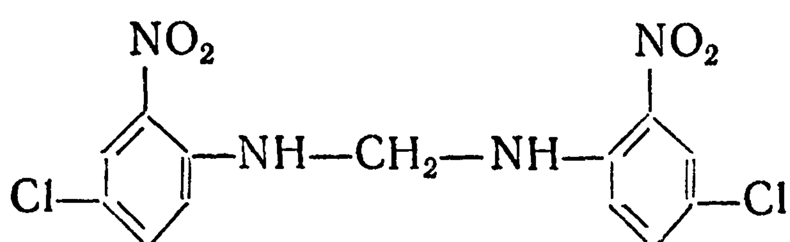
Нерастворимые *нитрокрасители* окрашены исключительно в желтый цвет. Все они могут применяться в качестве пигментов, так как обладают очень ярким и чистым цветом, удовлетворительной укрывистостью и интенсивностью и хорошей светостойкостью. К их недостаткам относится заметная, а иногда даже сильная растворимость в органических растворителях.

В настоящее время пигментные нитрокрасители почти полностью вытеснены нерастворимыми азокрасителями типа ганза и перманент желтые.

Основными пигментными нитрокрасителями являются: пигмент хлорин и литоль прочно-желтый 2Ж.



Пигмент хлорин

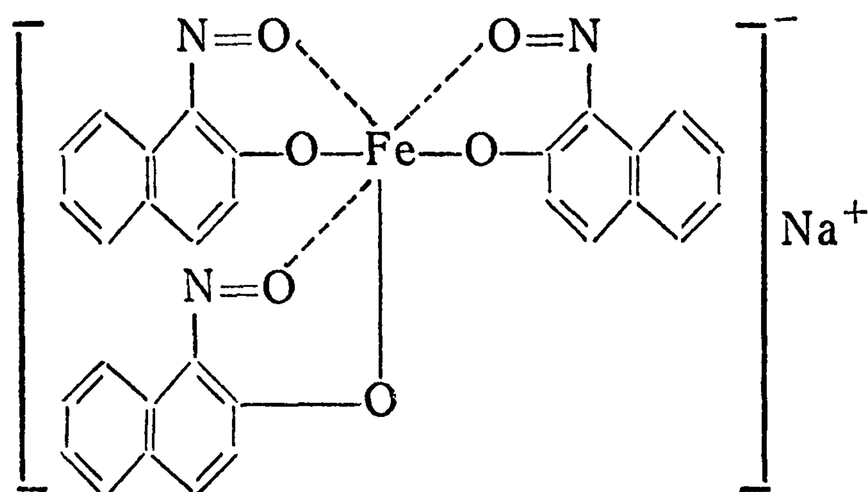


Литоль прочно-желтый 2Ж

Эти красители получают взаимодействием ароматических аминов с формальдегидом.

Из *нитрозокрасителей* в качестве пигментов применяют лишь один краситель — пигмент зеленый Б.

Пигмент зеленый Б представляет собой комплексное соединение железа с нитрозо-β-нафтолом. Этому пигменту приписывают следующее строение:

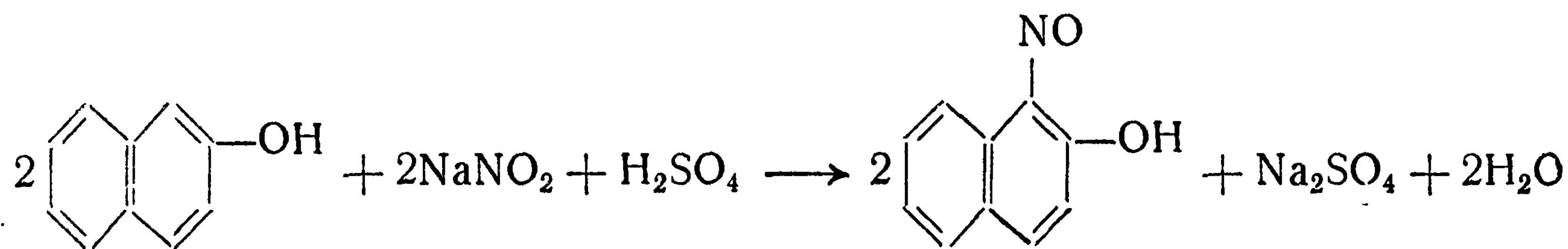


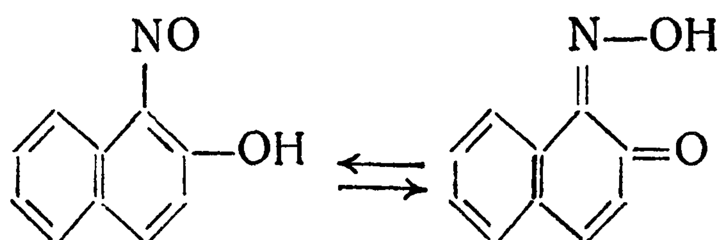
Пигмент зеленый Б обладает насыщенным оливково-зеленым цветом и очень высокой укрывистостью, интенсивностью и стойкостью к действию света и атмосферных влияний. Он нерастворим

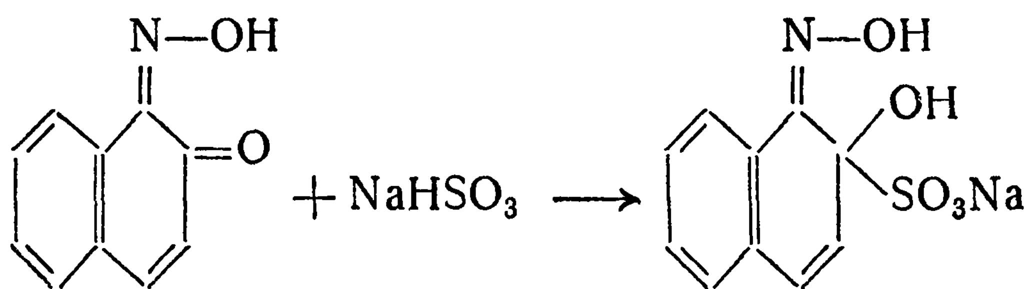
в воде и в обычных органических растворителях и очень стоек к действию щелочей на холоду; кислоты его разлагают.

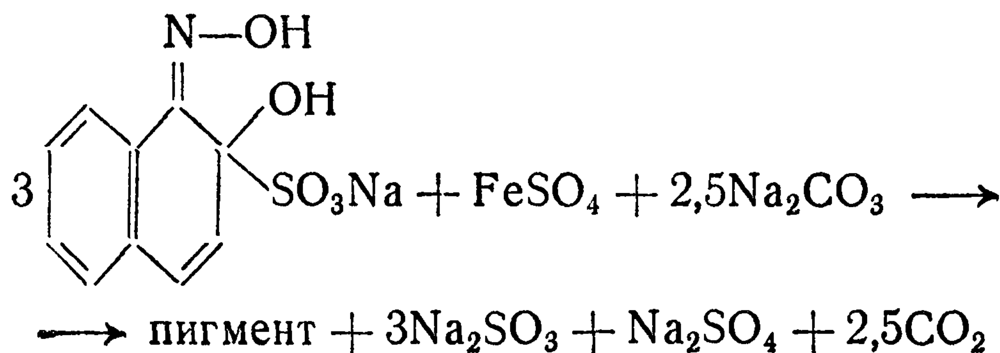
Пигмент зеленый Б ранее получали действием раствора солей железа на раствор нитрозо-β-нафтола в органических растворителях. В настоящее время его получают более доступным способом — из водных растворов бисульфитного соединения нитрозо-β-нафтола, железного купороса и соды.

Для получения пигмента β-нафтол растворяют в едком натре, подвергают его при 0° действию нитрита натрия и серной кислоты, выпавший желтый осадок нитрозо-β-нафтола растворяют в бисульфите натрия, добавляют раствор железного купороса, тщательно перемешивают полученный раствор и осаждают пигмент добавлением соды. На осаждение трех молей нитрозо-β-нафтола расходуется один моль железного купороса. Реакции, происходящие при образовании пигмента, могут быть представлены следующими уравнениями:









⟶ пигмент + $3Na_2SO_3$ + Na_2SO_4 + $2{,}5CO_2$

ЧЕРНЫЙ АНИЛИН

Черный анилин — продукт окисления анилина — применяют под названием пигмент глубоко-черный. Получают его растворением анилина в соляной кислоте и окислением раствора при низкой температуре (25—50°) хромпиком в присутствии серной кислоты и медного купороса в качестве катализатора.

Примерные соотношения реагентов: 100 вес. ч. анилина, 250 вес. ч. соляной кислоты (16—17%-ной), 55 вес. ч. концентрированной серной кислоты, 30 вес. ч. медного купороса и 180 вес. ч. хромпика.

Полученный пигмент содержит трехвалентный хром, двухвалентную медь и связанную воду, причем хрома примерно 21%, меди 0,5%, воды 10%.

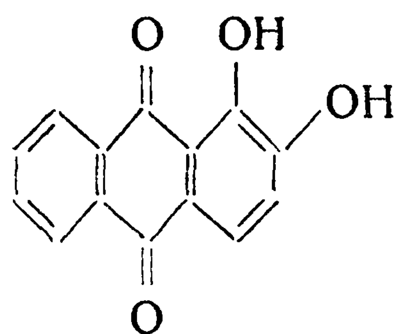
Пигмент глубоко-черный обладает насыщенным черным цветом, высокой интенсивностью и стойкостью к действию света, органических растворителей, кислот и щелочей.

Глава XXIX

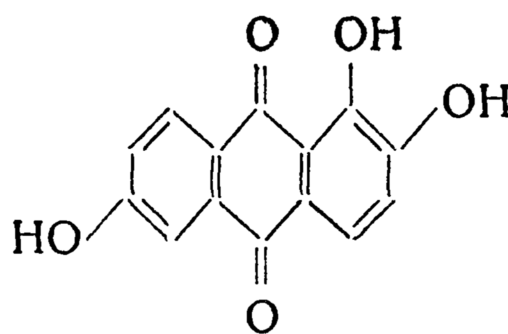
КРАППЛАКИ

Крапплаками называют интенсивно окрашенные комплексные соединения (лаки) оксиантрахинонов с катионами трех- и двухвалентных металлов — Al, Fe, Cr, Ca, Sn и др.

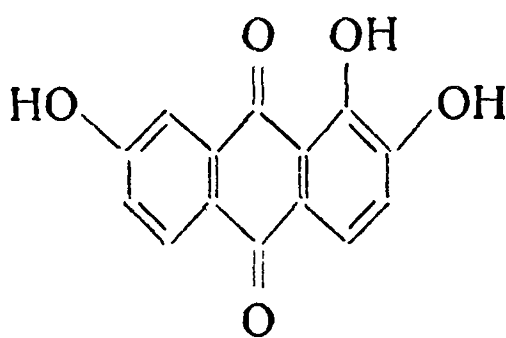
Оксиантрахиноны включают значительное число соединений с различным содержанием и расположением оксигрупп. Практическое значение имеют оксиантрахиноны, содержащие две оксигруппы в положении 1,2; ализарин, пурпурин, антрагаллол, ализарин бордо и др. Лишь эти соединения способны образовывать интенсивно окрашенные лаки.



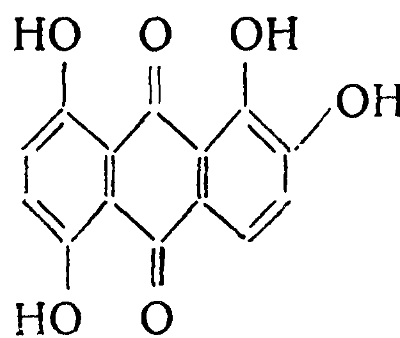
Ализарин



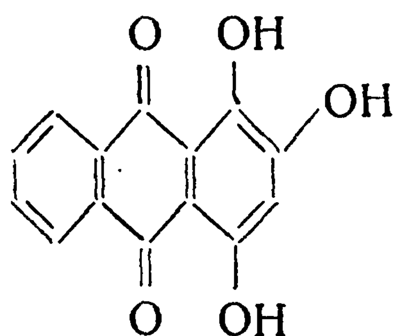
Флавопурпурин



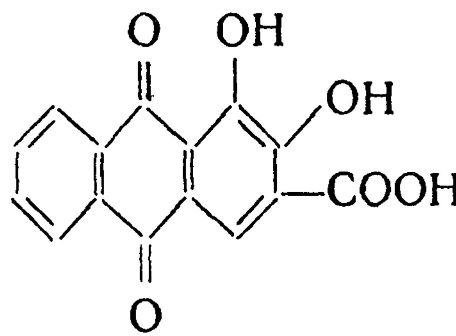
Антрапурпурин



Ализарин бордо



Пурпурин



Пурпуринкарбоновая кислота

Для производства пигментов применяют преимущественно ализарин, некоторое значение имеют также пурпурин,

пурпуринкарбоновая кислота, ализарин бордо и сульфокислоты ализарина и пурпурина.

Ализарин представляет собой порошок тускло-желтого цвета; он плавится при 290°, в воде нерастворим, в спирте растворяется при нагревании, в концентрированной серной кислоте растворяется, окрашиваясь в глубокий желто-красный цвет.

Ализарин в смеси с пурпурином и пурпуринкарбоновой кислотой находится в природе в виде глюкозида (в корнях марены).

Современный метод получения ализарина состоит в сульфировании антрахинона и сплавлении сульфокислоты со щелочью. При этом обычно получается не чистый 1,2-диоксиантрахинон, а его смесь с переменным количеством триоксиантрахинонов — 1,2,6 (флавопурпурин) и 1,2,7 (антрапурпурин), — известных под названием желтых марок, так как они сообщают ализариновому лаку желтоватый оттенок. Продажные сорта ализарина содержат 1—2; 12; 30% желтых марок, а один из сортов состоит преимущественно из желтых марок.

Ализарин образует синевато-красный алюминиевый, бордово-красный хромовый и темно-фиолетовый железный лаки; антрапурпурин и флавопурпурин — желто-красные алюминиевые и красно-фиолетовые железные лаки.

Наибольшее практическое значение имеет алюминиево-кальциевый лак ализарина, обладающий очень насыщенным и ярким малиново-красным цветом; этот лак известен под названием красный крапплак. Его удельный вес 1,65; насыпной вес 270—300 *г/л*; удельная поверхность 53 *м*²/*г*; средний размер частиц 0,1 μ; маслоемкость 95—110. Он обладает высокой интенсивностью и светостойкостью; его светостойкость до недавнего времени считалась наивысшей среди органических красителей. В действительности же крапплак уступает в этом отношении фталоцианиновым и некоторым кубовым (индантреновым) красителям. Крапплак обладает хорошей укрывистостью (40—50 *г/м*²), но вместе с тем он является типичным лессирующим пигментом. Он нерастворим в воде, спирте, бензоле, ацетоне, хлороформе; растворим в пиридине.

При нагревании на воздухе некоторые сорта крапплака, а именно полученные в присутствии диспергаторов (ализаринового масла), темнеют при невысоких температурах (100—150°). Крапплак же, полученный без диспергаторов, выдерживает длительное нагревание при 150—200°. Растворы минеральных кислот и щелочей разлагают крапплак на ализарин и соль или гидроокись металла; уксусная кислота на него не действует. Крапплак применяется для всех видов живописных и полиграфических красок, где его лессирующая способность дает возможность получать необходимые эффекты при окрашивании белого грунта (холста, бумаги). Он применяется также в масляных эмалях и нитроэмалях, но почти всегда в смеси с пигментами, обладающими высокой укрывистостью.

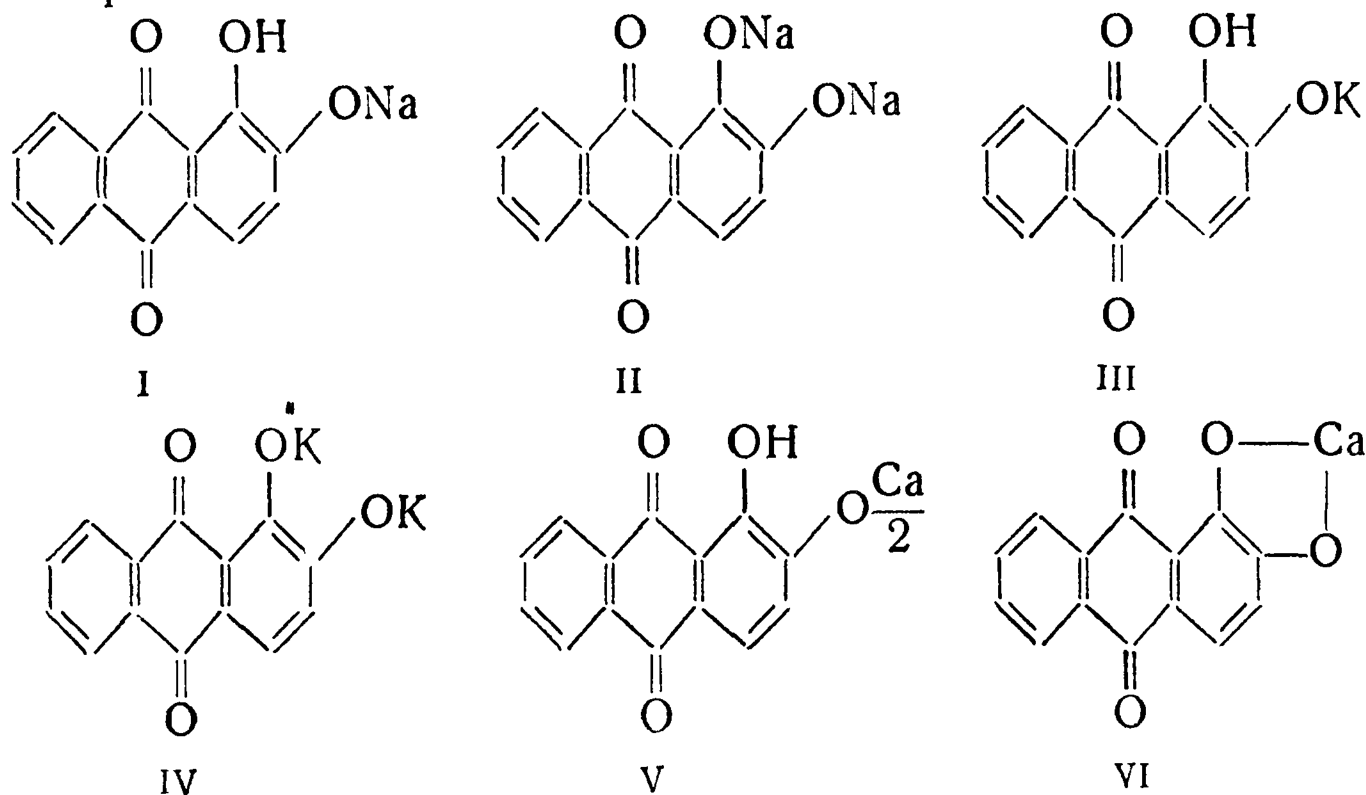
Химические основы процесса

Ализарин содержит две окси- и две кетогруппы, причем обе оксигруппы расположены в *о*-положении друг к другу, а одна из них в *о*-положении к кетогруппе. Оксигруппы обладают кислыми свойствами, кетогруппы — способностью прочно связывать атомы металлов за счет дополнительных валентностей. Такое расположение солеобразующих и комплексообразующих групп является наиболее благоприятным для образования интенсивно окрашенных и прочных лаков, представляющих собой внутренние комплексные соли, в которых атом металла связан с молекулой красителя с помощью как главных, так и дополнительных валентностей.

Образование внутренней комплексной связи приводит к сильному снижению растворимости и повышению прочности соединения, что, по-видимому, связано с возникновением нового шестичленного кольца.

Кислые свойства ализарина ясно выражены. Он способен образовывать кислые и нейтральные соли с большинством одно- и двухвалентных металлов. Так, при взаимодействии ализарина со слабым раствором соды или поташа образуется однонатриевая или калиевая соль (I, III), а с концентрированным раствором щелочи — двуметаллическая соль (II, IV), которая выделяется в осадок.

При осаждении одно- или двукалиевой соли хлористым кальцием образуется кислая (V) или нейтральная (VI) кальциевая соль ализарина.



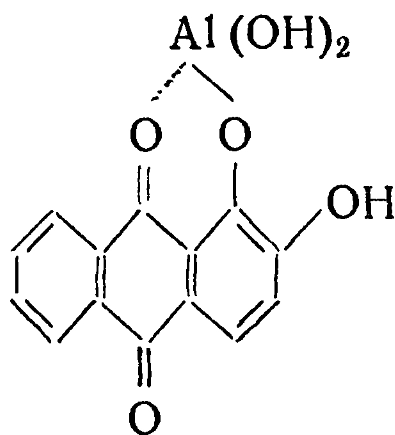
Эти же соли могут быть получены взаимодействием спиртовых растворов ализарина с соответствующими соединениями: уксуснокислым натрием, известковой водой и пр.

Натриевые и калиевые соли ализарина растворимы в воде (некоторые трудно), кальциевые соли нерастворимы; все они нерастворимы в спирте, бензоле и ацетоне. Их цвет — красно-фиолетовый и фиолетово-синий.

Таким же путем могут быть получены и ализариновые соли других одно- и двухвалентных металлов.

Значительно сложнее протекает реакция между ализарином и солями трехвалентных металлов. Так, спиртовые растворы ализарина и уксуснокислого алюминия образуют при взаимодействии мало стабильный раствор красного цвета. Водный раствор уксуснокислого алюминия также образует с ализарином красный раствор, но более стабильный. Оба раствора очень чувствительны к действию кислот, которыми они полностью разлагаются на соль алюминия и ализарин.

Водные взвеси ализарина и гидрата окиси алюминия реагируют между собой при кипячении с образованием интенсивно окрашенного соединения красного цвета, причем для получения выпадающего в осадок продукта требуется избыток гидрата окиси алюминия (при отсутствии избытка $Al(OH)_3$ образуется неоседающий золь). Это окрашенное соединение не является алюминиевой солью ализарина, так как оно образуется при непостоянных соотношениях между реагентами. По мнению некоторых исследователей [14], это соединение следует рассматривать как комплексное, образующееся в результате взаимодействия гидрата окиси алюминия с окси- и кетогруппой ализарина, т. е. как внутреннюю комплексную соль с новым шестичленным кольцом



Другие исследователи считают, что гидрат окиси алюминия при взаимодействии с ализарином лишь адсорбирует ализарат-ион, не образуя при этом комплексного соединения.

Очевидно, ализарин, обладая недостаточно сильными кислотными свойствами, не способен к образованию солей с трехвалентными металлами вследствие их амфотерного характера. Связывание ализарина гидроокисями этих металлов происходит, вероятно, за счет хемосорбции, в которой участвуют не только окси-, но и кетогруппы, обладающие также кислым характером. При этом, вследствие наличия в ализарине четырех групп, которые могут служить центрами адсорбции, возможно получение адсорбционных соединений различного типа в зависимости от условий опыта.

Ализарат алюминия, или продукт адсорбции, обладает насыщенным красным цветом, но интенсивность его незначительна и, например, при разбавлении белилами в отношении 1 : 20 он стано-

вится почти белым; ализарат алюминия имеет низкую светостойкость.

Таким образом, ализарин способен образовывать соли двухвалентных металлов за счет кислых групп, а также адсорбционные соединения с гидратами окиси трехвалентных металлов за счет как окси-, так и кетогрупп (ализараты).

Оказалось, что в присутствии соединений двух- и трехвалентных металлов ализарин способен образовывать сложные комплексные соединения, в состав которых входят атомы тех и других металлов.

В образовании этих соединений участвуют все активные группы ализарина, вследствие чего получаемое соединение отличается большой прочностью и высокими красящими свойствами: яркостью и насыщенностью цвета и высокой интенсивностью. Так, например, светостойкость сложного ализарата алюминия-кальция значительно выше стойкости ализаратов алюминия и кальция в отдельности или их механической смеси, а интенсивность сложного ализарата алюминия-кальция в 5—6 раз выше ализарата алюминия, хотя по цвету они весьма близки.

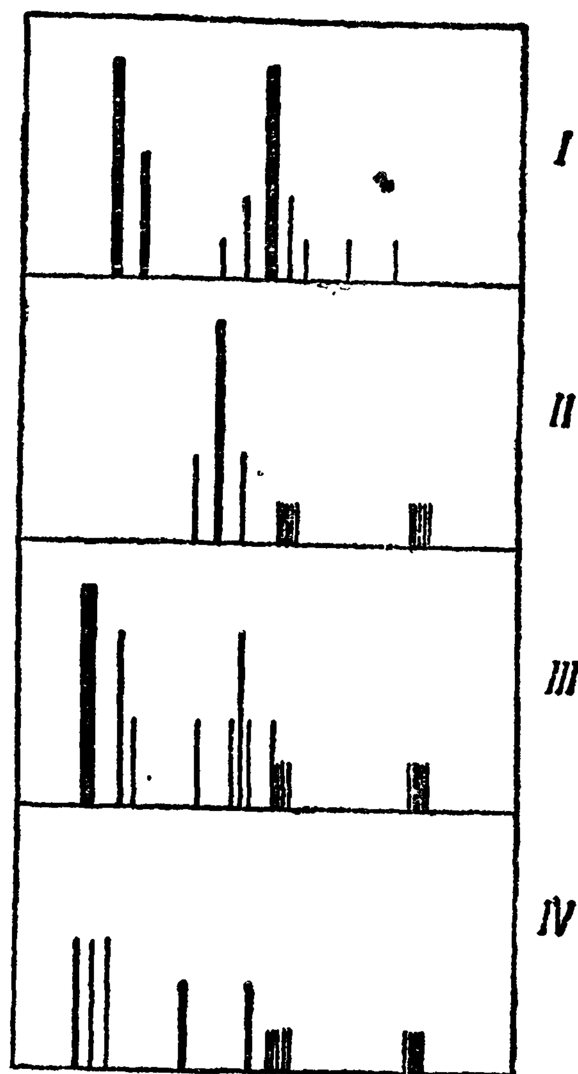


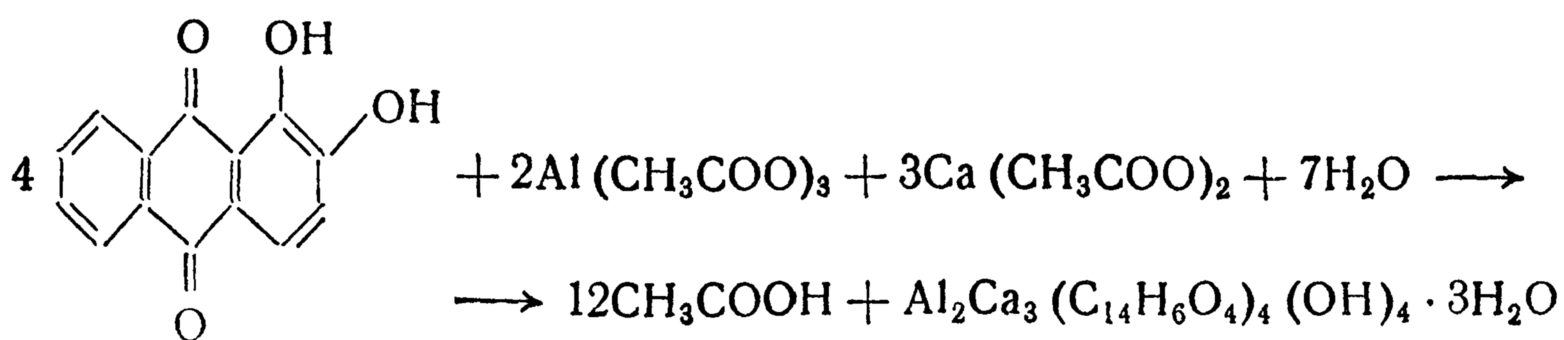
Рис. 185. Расположение и интенсивность интерференционных линий на рентгенограммах:

I — ализарина; *II* — гидрата окиси алюминия; *III* — ализарата алюминия; *IV* — алюминиево-кальциевого лака ализарина.

Ализарат алюминия и ализарат алюминия-кальция следует рассматривать как индивидуальные соединения, так как интерференционные линии их рентгенограмм резко отличаются от таковых для ализарина и гидрата окиси алюминия (рис. 185).

Ализарат алюминия-кальция, или алюминиево-кальциевый лак ализарина, образуется в результате взаимодействия ряда соединений ализарина с солями алюминия и кальция. Так, например, он образуется:

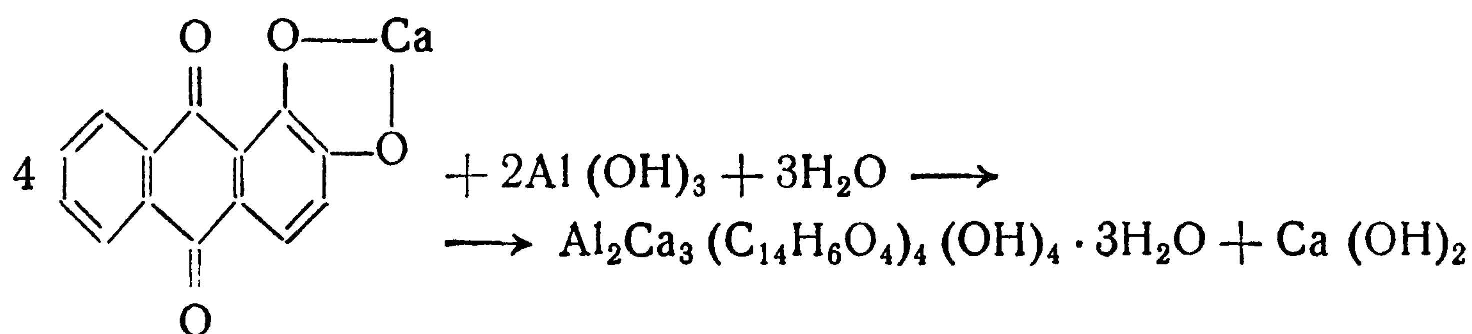
1) при кипячении водной взвеси ализарина с раствором уксуснокислых алюминия и кальция:



$$4\,\text{[ализарин]} + 2Al(CH_3COO)_3 + 3Ca(CH_3COO)_2 + 7H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 12CH_3COOH + Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)_4(OH)_4 \cdot 3H_2O$$

2) при кипячении водной взвеси ализарата кальция с избытком гидрата окиси алюминия:

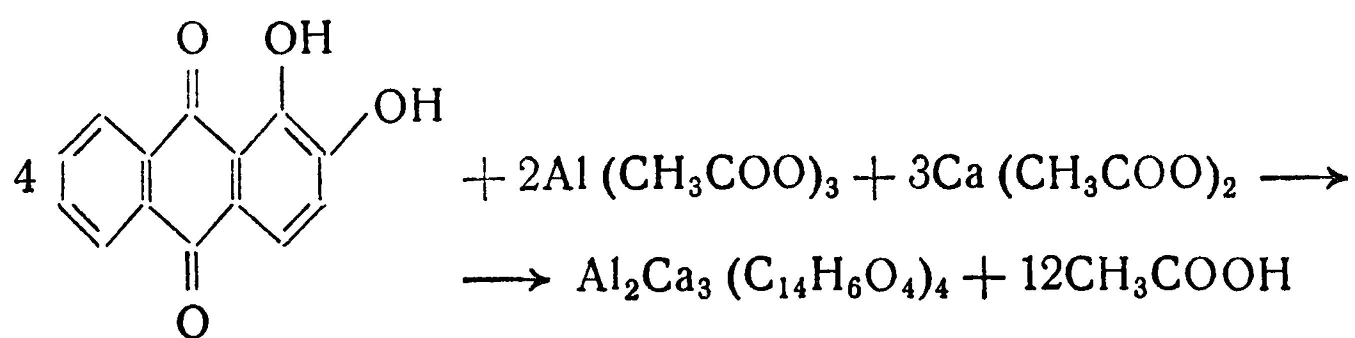


В этом случае для нейтрализации образующегося $Ca(OH)_2$ необходимо в реакционную смесь добавлять нейтрализующие вещества, например хлористый аммоний;

3) при кипячении водной взвеси ализарата алюминия с солями кальция;

4) при взаимодействии ализаратов алюминия и кальция.

Состав алюминиево-кальциевого лака ализарина и процессы, происходящие при его образовании, недостаточно еще выяснены. Однако работы, проведенные в последнее время, внесли в этот вопрос уже определенную ясность [15]. Было установлено, например, что чистый алюминиево-кальциевый лак без наполнителей может быть получен при кипячении водной взвеси ализарина с уксуснокислыми алюминием и кальцием. Для этого необходимо соблюдать следующее соотношение реагентов: 100 вес. ч. ализарина, 54 вес. ч. уксуснокислого кальция, 47 вес. ч. уксуснокислого алюминия, что отвечает уравнению:



Действительно, анализ лака, полученного по этой рецептуре, показал, что его состав выражается формулой $Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)_4(OH)_4 \cdot 3H_2O$.

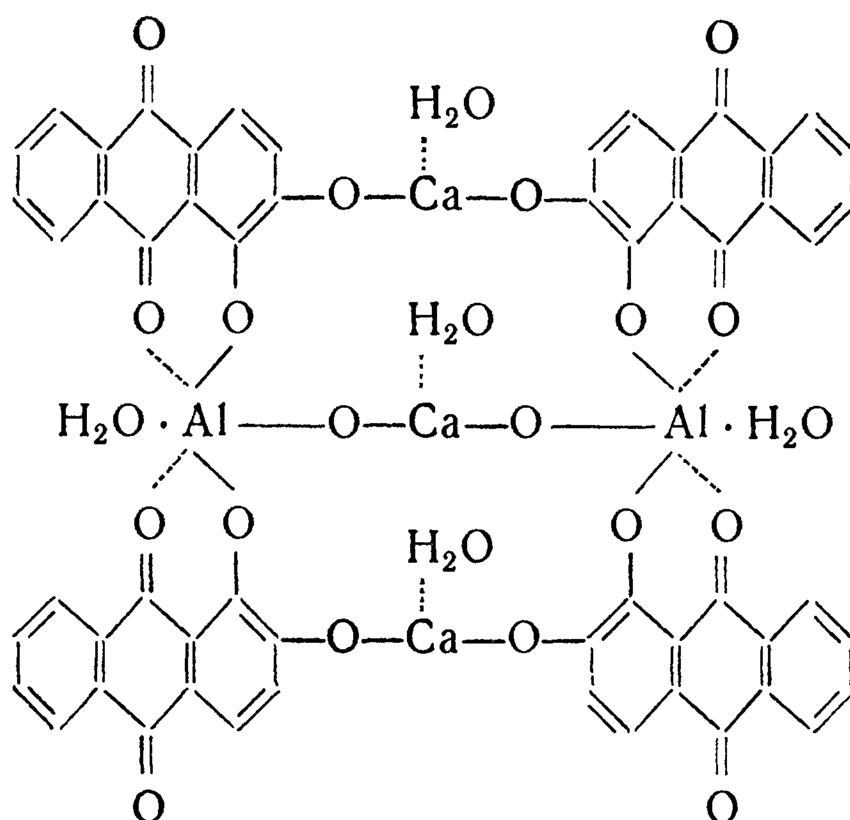
При очистке любых продажных сортов крапплака (содержащих наполнители) растворителями (спиртом, эфиром, раствором разбавленной щелочи, уксусной кислотой), которые не действуют на крапплак, а лишь на его примеси, получается продукт постоянного состава, также отвечающий формуле $Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)_4(OH)_4 \cdot 3H_2O$.

При кристаллизации крапплака из раствора в пиридине он выделяется в виде небольших таблитчатых кристаллов, содержащих пиридин (Py), $Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)_4(OH)_4 \cdot 2Py \cdot 5H_2O$.

При нагревании полученного продукта в глубоком вакууме при 130° отщепляется весь пиридин и 5 молекул воды, при этом

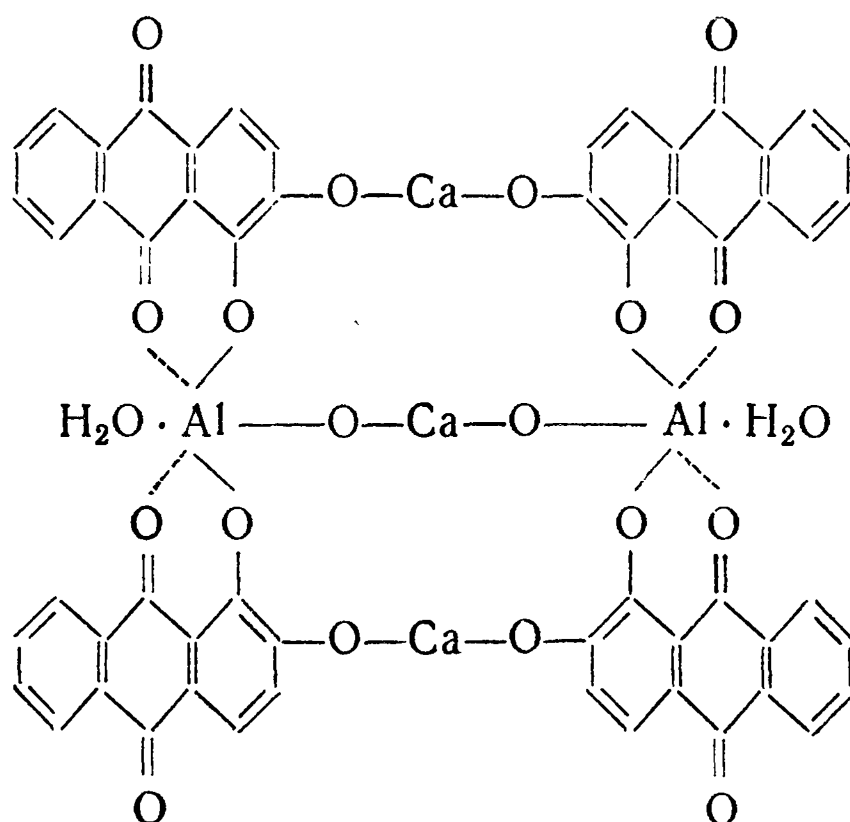
получается вещество состава $Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)_4(OH)_4$ черного или красновато-черного цвета. Это вещество выдерживает без разложения нагревание в вакууме при 600°. На воздухе оно быстро поглощает 3 молекулы воды и приобретает ярко-красный цвет обычного крапплака.

Все эти данные позволяют утверждать, что крапплак имеет состав $Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)_4(OH)_4 \cdot 3H_2O$ или $Al_2Ca_3O_2(C_{14}H_6O_4) \cdot 5H_2O$ и строение, характеризующееся формулами:



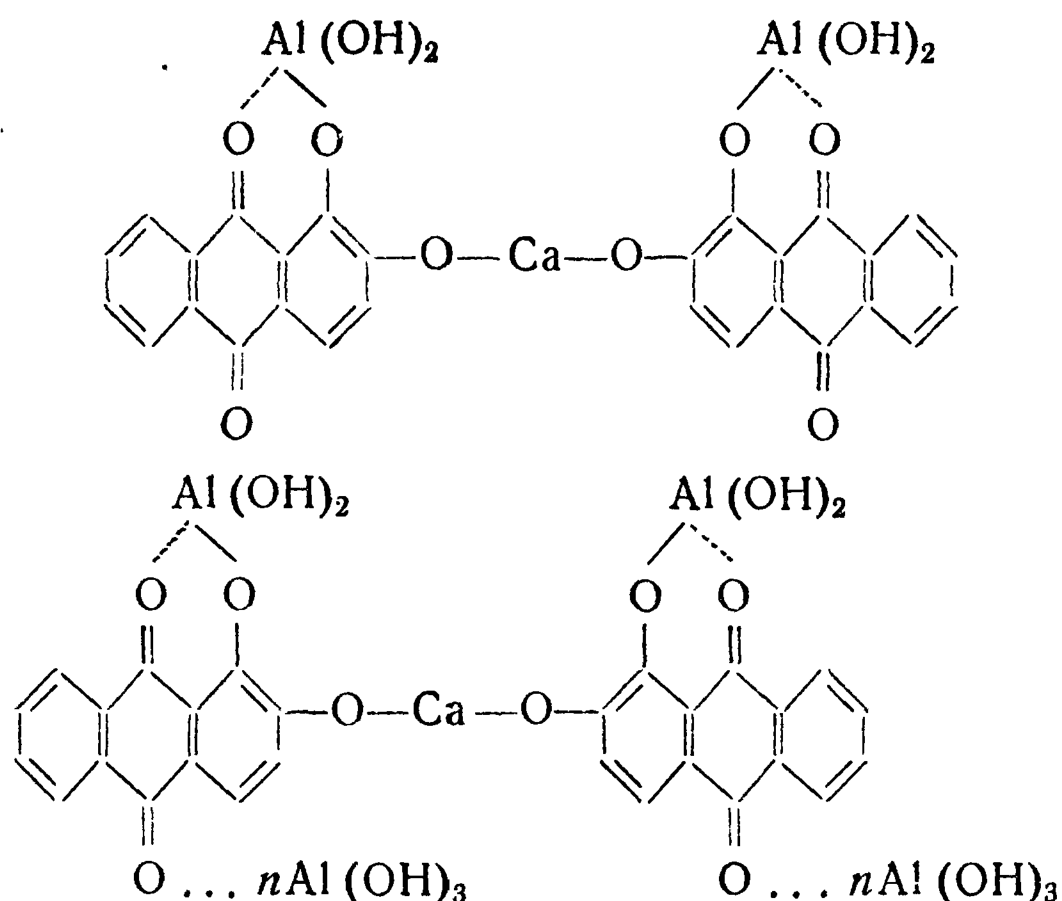
Обычная форма (красного цвета)

При обезвоживании в вакууме удаляются три молекулы воды, связанные с кальцием, и получается продукт состава:



Двухводная форма (черного цвета)

Ранее строение алюминиево-кальциевого лака ализарина изображали формулами:



Кальций в крапплаке может быть полностью или частично заменен другими двухвалентными металлами — Sn, Ba, Ni, Co, Mn. Олово придает пигменту очень живой желтоватый оттенок; барий, кобальт, никель — бордовый.

Как уже указывалось выше, при замене гидрата окиси алюминия гидратом окиси железа цвет крапплака становится фиолетовым, при замене гидратом окиси хрома — бордовым.

Столь значительное варьирование окраски красителя объясняется наличием координационной связи, которая, в отличие от ионной, оказывает глубокое влияние на цвет крапплака.

На рис. 186 показаны кристаллы металлических лаков ализарина разного состава (под микроскопом): Al—Ca, Al—Ba, Al—Be, Fe—Ca, полученных при кристаллизации из пиридина.

Технологический процесс

На практике в качестве пигмента красного крапплака применяют не сложный алюминиево-кальциевый ализарат в чистом виде, а его смесь с большим избытком гидрата окиси алюминия, получаемого в процессе синтеза крапплака.

Сложный алюминиево-кальциевый ализарат содержит 2 моля ализарина на 1 моль алюминия, продажные же сорта красного крапплака содержат лишь 0,3—0,6 моля ализарина на 1 моль алюминия. Между тем цвет продажных сортов значительно лучше, чем у алюминиево-кальциевого ализарата, а интенсивность лишь немногим ниже. Это явление следует объяснить очень большой интенсивностью алюминиево-кальциевого ализарата, диспергирующим влиянием гидрата окиси алюминия, а возможно и специфическим

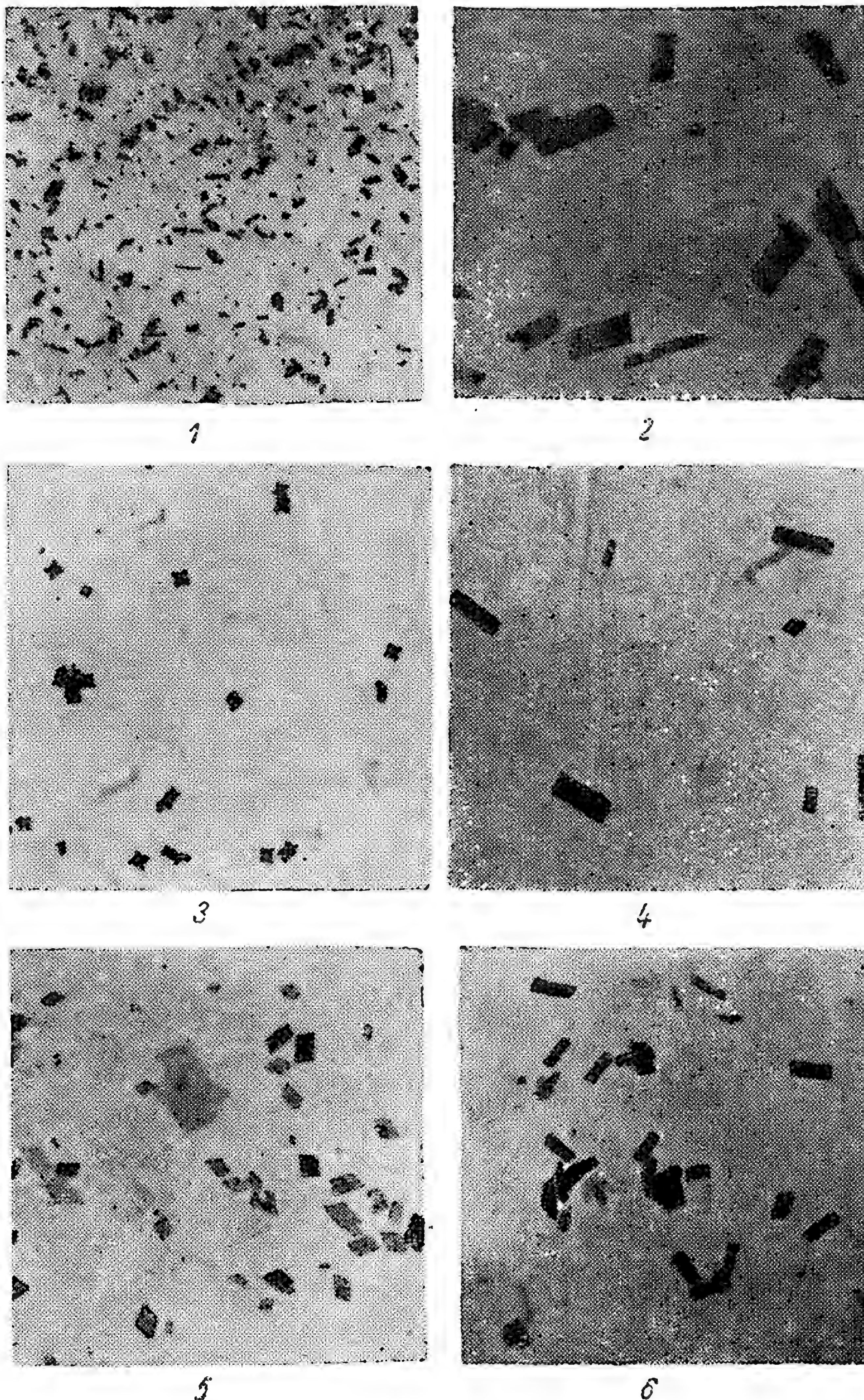


Рис. 186. Кристаллы металлических лаков ализарина:

1, 4, 5, 6 — кристаллизация из пиридина; *2, 3* — кристаллизация из смеси пиридина и воды (10—20%).
1, 2 — алюминиево-кальциевый лак; *3* — алюминиево-бариевый лак; *4*—алюминиево-бериллиевый лак; *5* — железо-кальциевый лак; *6* — хромово-кальциевый лак.
1, 3 — увеличение в 150 раз; *2, 4, 5, 6* — увеличение в 450 раз.

адсорбирующим взаимодействием последнего с алюминиево-кальциевым ализаратом, вследствие чего избыток $Al(OH)_3$ не разбавляет пигмент, а даже улучшает его свойства.

На практике крапплак также получают в присутствии фосфорнокислых солей и ализаринового масла (или другого смачивающего вещества). Эти добавки применяют для улучшения цвета и оттенка пигмента.

Кроме того, в производстве обычно применяют не уксуснокислые алюминий и кальций, а более доступные сернокислый алюминий (или алюмо-калиевые квасцы) и хлористый кальций.

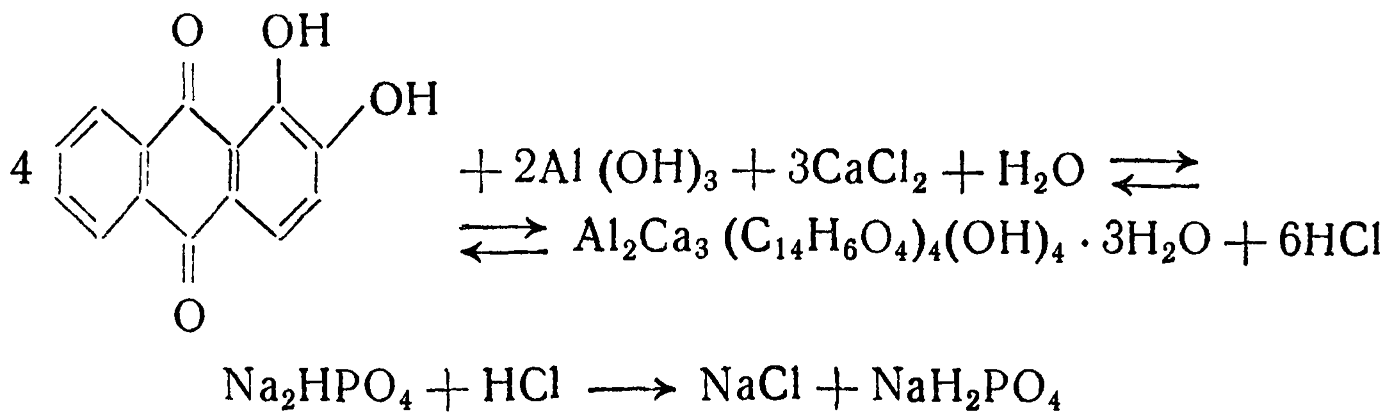
Для получения крапплака пользуются большим числом рецептов; некоторые из них (в вес. ч.), наиболее часто применяемые, приведены в табл. 98.

ТАБЛИЦА 98

Реагенты	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Ализарин	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Алюмо-калиевые квасцы	425,0	574,0	475,0	312,0	668,0
Сода	128,0	168,0	138,0	90,0	210,0
Хлористый кальций	74,5	80,0	86,0	28,0	59,0
Фосфорнокислый натрий	51,0	37,0	110,0	28,0	42,0
Ализариновое масло	51,0	68,5	110,0	37,5	80,0

Существуют также рецептуры, в которых содержание квасцов увеличено до 770—950 вес. ч., содержание фосфорнокислого натрия — до 280—550 вес. ч., и такие, в которых отсутствует ализариновое масло. Крапплак, получаемый без ализаринового масла, применяют для окрашивания изделий, подвергающихся сушке при температуре выше 150°, так как при отсутствии ализаринового масла стойкость крапплака к действию температуры повышается.

Роль фосфорнокислого натрия при получении крапплака заключается в нейтрализации соляной кислоты, образующейся при взаимодействии ализарина с хлористым кальцием. Свободная соляная кислота ухудшает цвет крапплака, а при большой концентрации она может даже разложить его.



$$4\,C_{14}H_8O_4 + 2Al(OH)_3 + 3CaCl_2 + H_2O \rightleftarrows Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)_4(OH)_4 \cdot 3H_2O + 6HCl$$

$$Na_2HPO_4 + HCl \longrightarrow NaCl + NaH_2PO_4$$

При применении уксуснокислых алюминия и кальция добавлять фосфорнокислые соли не нужно, так как свободная уксусная кис-

лота не разлагает крапплак даже при кипячении. Вместо фосфорнокислого натрия можно применять и другие нейтрализующие вещества: соду, мел, уксуснокислый натрий и др. На практике предпочитают, однако, применять фосфорнокислый натрий, так как в этом случае избыток кальция осаждается в виде $CaHPO_4$, который является значительно лучшим наполнителем, чем, например, мел.

Роль ализаринового масла заключается в том, что в его присутствии получается крапплак более живого и яркого цвета с синеватым оттенком. Ализариновое масло действует как диспергатор и его присутствие оживляет оттенок пигмента [16].

Наибольшее влияние на процесс образования крапплака и его свойства оказывает гидрат окиси алюминия, в присутствии которого ализарин становится реакционноспособным и вступает во взаимодействие как с самим гидратом окиси алюминия, так и с солями кальция. Красновский [17] предполагает, что вначале гидрат окиси алюминия адсорбирует соль кальция и ализарин; последний при этом диссоциирует. При дальнейшем кипячении происходит рекомбинация образующегося адсорбционного соединения в алюминиево-кальциевый лак. Помимо этого, получение устойчивого лака яркого цвета и большой интенсивности обусловливается, как уже указывалось выше, адсорбционными свойствами избыточного гидрата окиси алюминия.

Для получения крапплака пригоден только реакционноспособный аморфный гидрат окиси алюминия. Кристаллический гидрат трудно реагирует с ализарином и образует пигменты тусклого, неяркого цвета. Аморфный гидрат окиси алюминия получают обычно взаимодействием сернокислого алюминия с содой при кипячении. Следует, однако, иметь в виду, что при этом получается не чистый гидрат окиси алюминия, а его смесь с основными сернокислыми солями алюминия, количество которых бывает весьма значительным. Так, гидрат окиси алюминия, полученный по рецептуре № 4 (табл. 98), содержит 10—12% ионов SO_4^{2-}, в пересчете на SO_3. Основные сернокислые соли очень устойчивы и при кипячении с водой разрушаются с трудом.

Аморфный гидрат окиси алюминия можно получить очень чистым, почти без сернокислых солей, следующим методом: сернокислый алюминий осаждают избытком соды, полученную взвесь кипятят, добавляют недостающее количество сернокислого алюминия и вновь кипятят непродолжительное время. Например, к 72 вес. ч. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ добавляют 45 вес. ч. соды, кипятят, добавляют 28 вес. ч. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и вновь кипятят. Необходимо отметить, что гидрат, полученный по этому методу, менее реакционноспособен, чем обычный.

Условия получения гидрата окиси алюминия (избыток и недостаток соды при осаждении, длительность кипячения осадка,

исходная соль алюминия и др.) оказывают определенное влияние на цвет и оттенок получаемого крапплака. Так, при замене сернокислого алюминия хлористым цвет получаемого крапплака очень сильно изменяется.

Большое влияние на оттенок крапплака оказывает также кислотность среды: в кислой среде получаются пигменты более светлого и яркого оттенка. При соответствующем подборе среды удается получать пигмент хорошего цвета даже в отсутствие ализаринового масла.

Следует отметить большую зависимость оттенка крапплака от рецептурных и технологических изменений. Фактически этим и объясняется наличие большого числа различных рецептур крапплака, так как многие исследователи и практики опытным путем установили оптимальные соотношения реагентов и условия получения продукта требуемого качества.

Технологический процесс получения крапплака состоит из операций приготовления растворов реагентов и синтеза крапплака.

Для получения крапплака исходное сырье применяют в виде растворов с концентрацией около 100 *г/л*. Ализарин приготовляют в виде водной пасты, так как сухой ализарин содержит обычно крупные, спекшиеся частицы, которые с трудом вступают в реакцию и загрязняют получаемый пигмент, ухудшая его цвет. Следует иметь в виду, что для получения крапплака необходимо применять тонкодисперсный ализарин, обладающий способностью легко взмучиваться в воде.

При производстве крапплака сначала осаждают гидрат окиси алюминия, сливая растворы сернокислого алюминия или алюмокалиевых квасцов и соды при 50°; полученную суспензию кипятят в течение 0,5—2 час. и осадок промывают декантацией или на фильтре до удаления основного количества водорастворимых солей (примерно, 2—5 промывок декантацией). Затем к промытому гидрату окиси алюминия добавляют на холоду все остальные ингредиенты — хлористый кальций, фосфорнокислый натрий и ализариновое масло в виде растворов, ализарин — в виде тонкой взвеси, полученной из пасты. Смесь тщательно перемешивают в течение 1—2 час., медленно доводят до кипения и кипятят в течение 4—6 час. Режим подогревания имеет большое значение и его проводят по определенному графику. Длительность периода подогревания колеблется в отдельных рецептурах от 2 до 6 час.

После окончания процесса синтеза крапплак промывают для удаления из него водорастворимых солей, затем фильтруют и сушат при температуре не выше 60—70°. Процесс промывки весьма длителен из-за плохого отстаивания и медленной фильтруемости. Фильтрация и промывка крапплака производятся с применением листовых вакуум-фильтров, сушка — в вакуум-сушилках типа Венулет, а размол — на мельнице типа колоплекс или кэкмюле.

Процесс получения крапплака иногда видоизменяют таким образом, что сначала растворяют ализарин и соду в воде и полученный фиолетовый раствор добавляют к смеси всех реагентов, тщательно перемешивают, подогревают до кипения и кипятят в указанных выше условиях.

При получении крапплака под давлением сначала обычным путем приготовляют гидрат окиси алюминия, смешивают его с остальными реагентами, смесь размешивают 3—4 часа, вносят в автоклав, нагретый до 50°, в течение 0,5—1 часа поднимают температуру до 85° и закрывают вентиль автоклава. Через 1,5 часа температуру доводят до 125°, давление до 2 *атм* и при таких температуре и давлении выдерживают реакционную массу в течение 2 час. Затем в течение 1 часа спускают давление и суспензию при помощи водяного холодильника охлаждают до 80°, после чего автоклав разгружают и сливают массу в бак. Образовавшийся пигмент промывают, фильтруют и сушат.

При работе под давлением хорошие результаты получаются по рецептуре № 5 (табл. 98).

Работа под давлением приводит обычно к усилению яркости пигмента; светостойкость при этом не улучшается.

Крапплаки других цветов. Светло-красный, розовый и фиолетовый крапплаки производятся тем же способом, что и красный крапплак. Светло-красный крапплак отличается меньшим содержанием ализарина: 0,1—0,2 моля на 1 моль алюминия.

Розовый крапплак представляет собой алюминиево-кальциевый лак пурпуринкарбоновой кислоты.

Фиолетовый крапплак получается при введении в рецептуру некоторого количества железного купороса.

Цвет крапплаков из пурпурина и сульфокислоты пурпурина — красный с коричневым оттенком; из антрагаллола — коричневый с фиолетовым оттенком.

По светостойкости крапплаки располагаются в следующий ряд: пурпуринкарбоновая кислота > пурпуринсульфокислота > пурпурин > ализарин > ализарин бордо > антрагаллол. По другим данным, светостойкость пурпуринового крапплака ниже ализаринового.

Интенсивность крапплака из ализарина выше интенсивности лаков на основе пурпурина, пурпуринкарбоновой кислоты и антрагаллола.

В качестве примера приводим рецептуру фиолетового крапплака (в вес. ч.):

Ализарин	100
Алюмо-калиевые квасцы	370
Хлористый кальций	126
Фосфорнокислый натрий	455
Ализариновое масло	114
Железный купорос	40,5

Крапплак должен удовлетворять следующим требованиям:

	Для нитро-эмалей	Для печатных красок	Для ледерина
Содержание водорастворимых солей в %, не более	1,0	2,0	3,0
Содержание влаги в %, не более	5,0	8,0	5,0
Реакция водной вытяжки		Нейтральная	
Отношение к воде и органическим растворителям:			
водная вытяжка (холодная и горячая)		Бесцветная	
бензол и скипидар		Не окрашивается	
этиловый спирт и бутилацетат		Слабое оранжевое окрашивание, не более, чем у эталонного образца	
Цвет и оттенок		По эталону	
Интенсивность		Не ниже эталона	
Зольность в %, не более	—	35	—
Остаток на сите 16 000 *отв/см²* в %, не более	2,0	1,0	3,0

Примечания: 1. В крапплаке для ледерина лимитируется отсутствие миграции при 120° в течение 2 час.

2. В крапплаке для печатных красок лимитируется отсутствие сернистых и других соединений, вызывающих потемнение медной пластинки.

3. В крапплаке для нитроэмалей лимитируется отсутствие бронзирования поверхности, а также желатинирования краски при хранении ее в течение 10 суток.

Глава XXX

КРАСОЧНЫЕ ЛАКИ

Красочными лаками называют органические пигменты, получаемые осаждением водорастворимых красителей различными осадителями.

Для получения красочных лаков применяют лишь ограниченное число водорастворимых красителей, способных образовать яркие, интенсивно окрашенные осадки. Многие красители осаждаются в виде тусклых, мало насыщенных соединений, а некоторые выделяются только с большим трудом.

Очень большое влияние на цвет осадка оказывает агрегатное состояние красителя в растворе. Красители, образующие типично коллоидные растворы, дают лаки, выпадающие в крупноагрегированном состоянии, следствием чего является их тусклый, неживой цвет. Для получения красочных лаков наиболее пригодны красители, образующие в воде истинные или близкие к ним растворы. С другой стороны, красители, дающие истинные растворы за счет наличия в них нескольких солеобразующих групп (т. е. сульфогрупп), лишь с трудом выделяются в осадок, вследствие чего они также мало пригодны для получения красочных лаков.

Агрегатное состояние красителя в растворе зависит от его состава и от наличия в нем тех или иных заместителей. Установлено, что сульфогруппа повышает дисперсность красителя, а хлор и нитрогруппы снижают ее.

Красочные лаки чаще всего осаждаются в присутствии наполнителей. Назначение наполнителей двоякое. С одной стороны, они по своему прямому назначению разбавляют слишком насыщенные и укрывистые осадки красителей; с другой стороны, они способствуют более полному осаждению красителя и лучшему его закреплению. Наполнители также препятствуют агрегированию осажденного красителя, а следовательно ухудшению его цвета и пигментных свойств.

В качестве инертных наполнителей применяются тяжелый шпат, легкий шпат, мел, тальк и др.; в качестве активных наполнителей — свежеосажденный гидрат окиси алюминия и бланфикс, а также их смесь. Действие этих наполнителей обусловлено в значительной степени их адсорбционной способностью. Следует

отметить, что в протравных красителях гидрат окиси алюминия является не только наполнителем, но и осадителем.

Выбор наполнителя обусловлен не только свойствами красителя, но и назначением красочного лака. Так, для лаков, применяемых в обойном деле, пригодны любые обычные наполнители: мел, шпат, тальк и т. д., в производстве же красочных лаков для типографских целей, цветной бумаги, школьных художественных красок и т. п. можно применять только высокодисперсные наполнители: гидрат окиси алюминия, бланфикс и их смесь.

Гидрат окиси алюминия получают взаимодействием сернокислого алюминия или алюмо-калиевых квасцов с содой, бланфикс — обменным разложением сернокислого натрия с хлористым барием, а смесь этих наполнителей — взаимодействием сернокислого алюминия сначала с содой, а затем с хлористым барием.

Свойства гидрата окиси алюминия зависят в значительной степени от применяемого основания и от условий осаждения. Так, при осаждении едкой щелочью выпадает гель, который после высыхания превращается в твердую роговидную массу. Осаждение содой из концентрированных растворов при высокой температуре приводит к получению осадка с большим количеством крупинок. Чем ближе осадок к состоянию геля, тем выше его активность (адсорбционная способность), но тем труднее его техническая переработка.

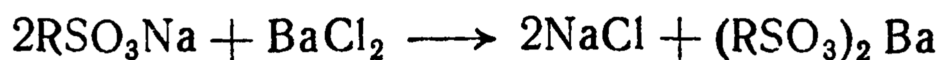
Красочные лаки выпускаются самых разнообразных цветов и оттенков. Их стойкость к действию света и атмосферных влияний колеблется в очень широких пределах в зависимости от свойств применяемого красителя и способа его осаждения. Как правило, устойчивость красочных лаков ниже, чем у пигментных красителей.

По методам осаждения все красители, применяемые для производства красочных лаков, делят на две группы: кислотные и основные [18].

КРАСОЧНЫЕ ЛАКИ ИЗ КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Кислотные красители представляют собой натриевые соли сульфокислот или карбоновых кислот сложных ароматических аминов.

Получение из них красочных лаков заключается в переводе водорастворимых натриевых солей в нерастворимые соли бария, свинца, кальция, марганца и некоторых других металлов по следующей примерной схеме:



$$2RSO_3Na + BaCl_2 \longrightarrow 2NaCl + (RSO_3)_2Ba$$

Для красителей, имеющих в своем составе сульфогруппы, применяют соли бария, свинца, кальция и некоторых других металлов. При осаждении красителей, содержащих карбоксильные группы.

в качестве осадителя применяют соли свинца, олова и некоторые соли трехвалентных металлов.

Для кислотных протравных красителей в качестве осадителя можно применять как бариевые и свинцовые соли, так и соли трехвалентных металлов — алюминия, хрома и железа — по методам, принятым для получения крапплака из ализарина. Сульфокислоты трифенилметановых и хинониминовых красителей осаждаются полностью хлористым барием только при нейтрализации аминогрупп красителя какой-либо высокомолекулярной или комплексной кислотой.

Для получения красочных лаков применяют моноазокрасители, антрахиноновые, трифенилметановые, хинониминовые красители. Наибольшее значение имеют красочные лаки из так называемых лаковых моноазокрасителей, так как они обладают наилучшей стойкостью к действию света, воды и органических растворителей.

Красочные лаки из лаковых моноазокрасителей

Кислотные моноазокрасители хорошо растворимы в воде и широко применяются для крашения шерстяных волокон. При осаждении водных растворов этих красителей солями бария, кальция или свинца получаются соответствующие красочные лаки. Оказалось, однако, что в некоторых случаях, а именно когда сульфогруппа расположена в *о*-положении к азогруппе, нерастворимостью в воде обладают не только бариевые, кальциевые и свинцовые соли, но и натриевые соли кислотных моноазокрасителей. Эти так называемые лаковые красители получаются теми же методами, что и азопигменты. Для их производства применяют β-нафтол, β-оксинафтойную кислоту и нафтолсульфокислоты, а в качестве аминов — аминосульфокислоты, у которых сульфогруппа находится в *о*-положении к аминогруппе, особенно так называемую кислоту Тобиаса (2-нафтиламин-1-сульфокислота).

В качестве примера ниже приводится схема получения одного из лаковых красителей: сульфокислоту дихлоранилина растворяют в водном растворе соды, охлаждают льдом до 10°, добавляют $NaNO_2$ и полученную смесь вливают в соляную кислоту. При этом образуется нерастворимое диазосоединение, которое отфильтровывают, разбавляют водой, смешивают с раствором β-нафтола и $NaOH$. Полученный пигмент промывают и сушат при невысокой температуре.

Бариевые, кальциевые и другие соли лаковых азокрасителей получают путем кипячения взвеси натриевой соли в растворе хлористых бария, кальция, марганца и др. Обычно обработку ведут в присутствии диспергаторов, которые оказывают большое влияние на оттенок и свойства пигмента.

Изменением осадителя ($BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), условий осаждения, а также и условий диспергирования свойства лакового

красителя можно изменять в широких пределах. И, действительно, на практике выпускают много марок лаковых красителей, которые при одинаковом составе различаются по своим свойствам: оттенку, укрывистости, интенсивности и т. д. Так, например, краситель перманент красный Б выпускают в виде перманент красного ФЗР при осаждении его хлористым барием в присутствии смоляного мыла; перманент красного Б — экстра или ганза рубин — при изменении температурных условий сочетания; литоль рубин ЖК — при осаждении кальциевой солью в присутствии смоляного мыла и т. д.

Лаковые красители обладают почти всеми свойствами азопигментов (см. стр. 658): очень ярким, насыщенным цветом и высокими пигментными свойствами — их укрывистость находится в пределах 10—20 *г/м*^{2}, интенсивность в 5—8 раз выше, чем у минеральных пигментов аналогичного цвета. Удельный вес этих пигментов колеблется в пределах 1,4—1,7; маслоемкость 100—150; удельная поверхность 15—35 *м*^{2}*/г*. Их натриевые соли незначительно растворимы в воде, бариевые, кальциевые, магниевые и марганцовые — почти нерастворимы.

Они отличаются также нерастворимостью в органических растворителях. Светостойкость их высокая, однако в этом отношении они уступают азопигментам.

Лаковые красители применяются для тех же целей, что и азопигменты, однако с учетом их меньшей светостойкости. В связи с устойчивостью к органическим растворителям их можно применять в нитроэмалях и в эмалях на основе искусственных смол.

Ниже приведены свойства отдельных представителей лаковых азокрасителей. Состав этих красителей приведен на стр. 703—704.

Лаковый красный Ж. Пигмент ярко-красного цвета с желтоватым оттенком, обладает стойкостью к действию воды, извести и масла; достаточно стоек к действию спирта. В виде натриевой соли он обладает средней светостойкостью, занимая последнее место среди лаковых красителей. Светостойкость его бариевой соли, известной под названием лак красный ЖБ, — хорошая.

Лаковый красный Ж и ЖБ — известен также под названием лак красный Ц, пигмент лак красный Ц.

Лаковый красный С. Пигмент цвета бордо. Его стойкость к действию воды, извести, масла, спирта — высокая, светостойкость же — средняя. Светостойкость его бариевой и кальциевой солей — лака красного СБ и лака красного СК — хорошая. Бариевая соль обладает несколько более глубоким тоном, чем кальциевая; этот пигмент известен также под названием литолевый красный Р, РБК, РЦК, ЗБН.

Лак рубиновый ЖК, лак рубиновый СК. Красный пигмент с ярким синеватым оттенком. Светостойкость довольно высокая; стоек также к действию воды, извести, масла, спирта и орга-

нических растворителей. Его выпускают в виде натриевой, кальциевой и бариевой солей с диспергаторами и без них. Отдельные его марки известны под названием литоль рубин БК и ГК и перманент красный 6Р, Ф5Р, Ф6Р. Отдельные марки различаются по тону, который особенно заметен в разбеленных накрасках и бывает синеватым или розовым. Вследствие стойкости к действию растворителей он пригоден для производства нитроэмалей.

Перманент красный 2Б. Пигмент ярко-алого цвета. Его выпускают в виде бариевой и кальциевой солей, преимущественно с диспергатором (смоляным мылом). Светостойкость этого пигмента — хорошая.

Лак бордо, или темно-красный. Его выпускают обычно в виде кальциевой и марганцовой солей, диспергируемых смоляным мылом. Получаемые при этом пигменты известны под названием бордо тонер Р и маррон тонер 2Б. Цвет этих пигментов — каштановый; они обладают хорошей светостойкостью, а также стойкостью к действию воды, масла, спирта и органических растворителей. Вследствие нерастворимости в органических растворителях они вполне пригодны для пигментирования нитролаков.

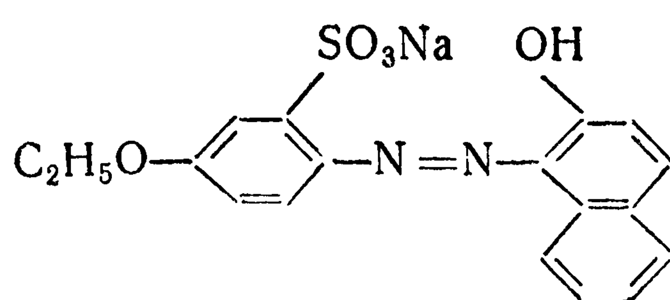
Некоторые кислотные моноазокрасители, не являющиеся лаковыми, образуют бариевые, кальциевые и другие красочные лаки, которые, подобно лаковым, обладают хорошей светостойкостью и высокими пигментными свойствами. К указанным красителям относятся следующие.

Гелио-красный РМТ. Это пигмент ярко-алого цвета с хорошей светостойкостью. Он обладает достаточной стойкостью к действию масла и спирта, недостаточной — к действию воды и органических растворителей, совершенно нестоек к действию извести. Его выпускают в виде бариевой соли. Пригоден для производства нитроэмалей.

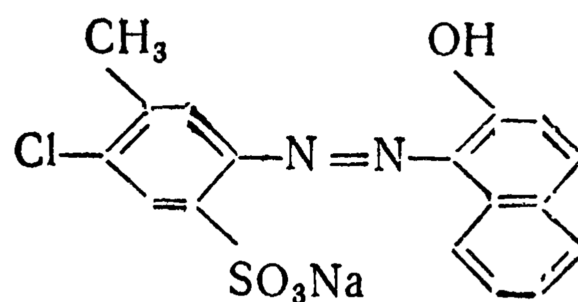
Перманент бордо Р. Пигмент темно-бордового цвета; стойкость к действию света и воды хорошая; стойкость к действию масла и спирта — умеренная; не стоек к действию извести. Его выпускают в виде бариевой соли.

Перманент красный Б. Пигмент яркого синевато-красного цвета с хорошей устойчивостью к действию света и растворителей. Его выпускают в виде кальциевой или бариевой соли.

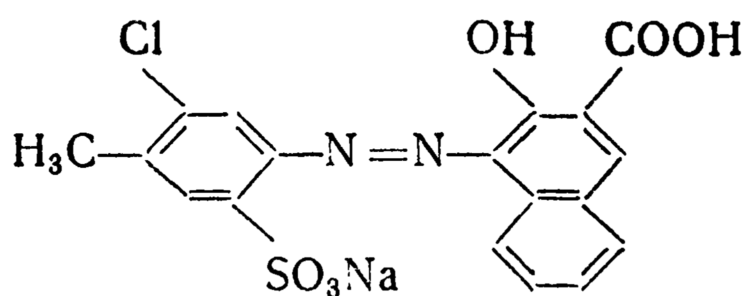
Лаковые азокрасители



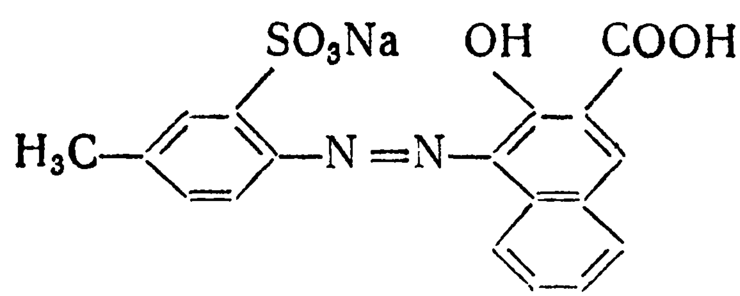
Перманент красный 6Б



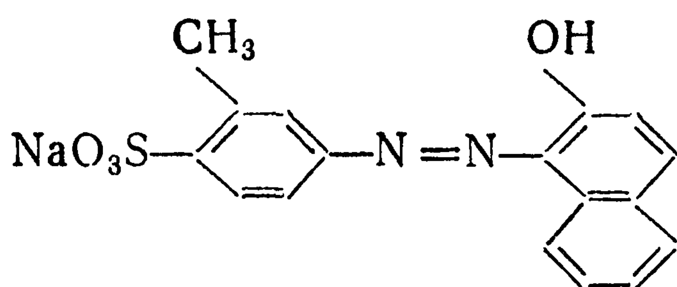
Лаковый красный Ж



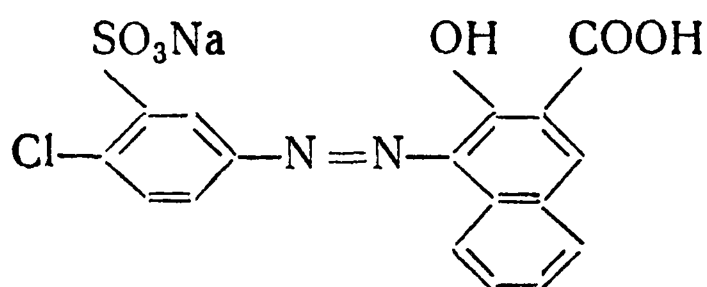
Перманент красный 2Б



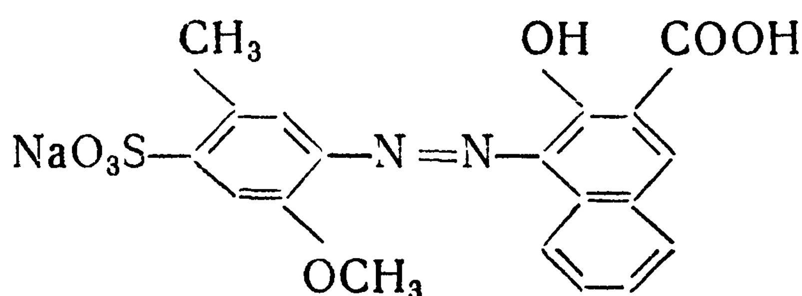
Лак рубиновый ЖК
(лак рубиновый СК)



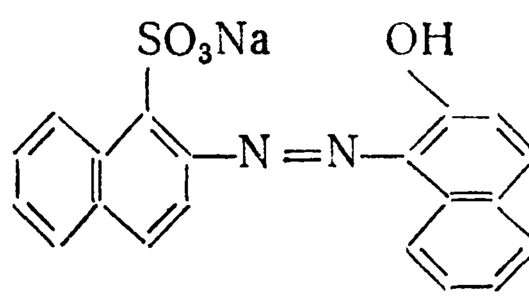
Гелио-красный РМТ



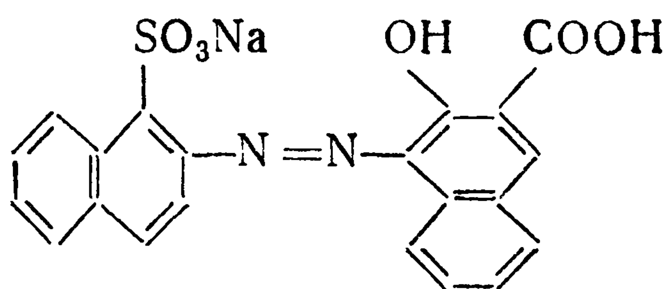
Перманент красный Б
(ганза рубин)



Перманент бордо Р



Лаковый красный С



Лак бордо Б

Красочные лаки из других кислотных красителей

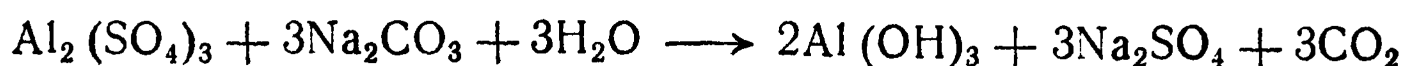
Эти красочные лаки в большинстве случаев недостаточно устойчивы к действию света, воды и растворителей — на солнечном свету они сильно изменяются уже через 15 дней, например, лаки из красителей хинолинового желтого, кислотного ярко-оранжевого Ж, кислотного красного К и 2Ж и др.

Некоторые, например лаки из нафтолового желтого, кислотного синего, антрахинонового С и Б, бирюзового светопрочного, более светоустойчивы и резко изменяются лишь при облучении в течение 90 дней.

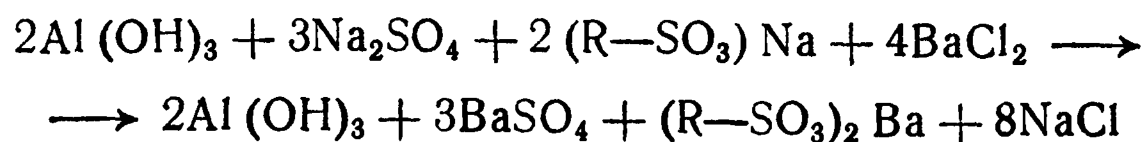
Эти красочные лаки раньше применялись весьма широко, в настоящее время употребляется лишь ограниченное число лаков из сравнительно прочных красителей.

Наибольшее значение имеет способ получения красочных лаков осаждением хлористым барием в присутствии наполнителей. Практическое осуществление этого способа заключается в растворении красителя в воде, введении в раствор инертного или активного на-

полнителя и осаждении лака раствором хлористого бария. Ход процесса следующий: к раствору сернокислого алюминия добавляют соду, затем к выпавшему осадку $Al(OH)_3$ приливают раствор красителя и, наконец, добавлением $BaCl_2$ одновременно осаждают бланфикс и бариевую соль красителя.

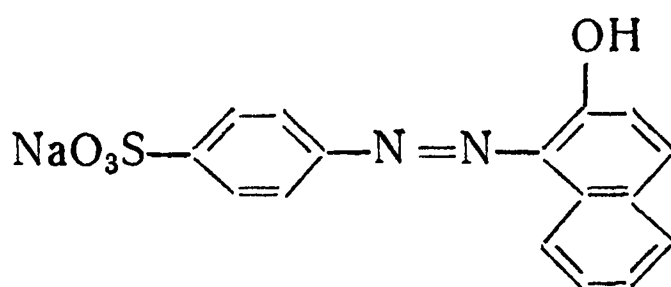


$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2$$

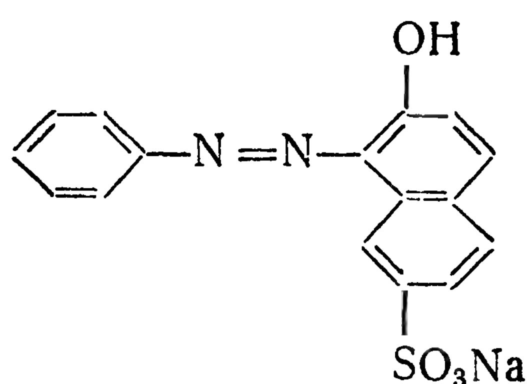


$$2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4 + 2(R{-}SO_3)Na + 4BaCl_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3BaSO_4 + (R{-}SO_3)_2Ba + 8NaCl$$

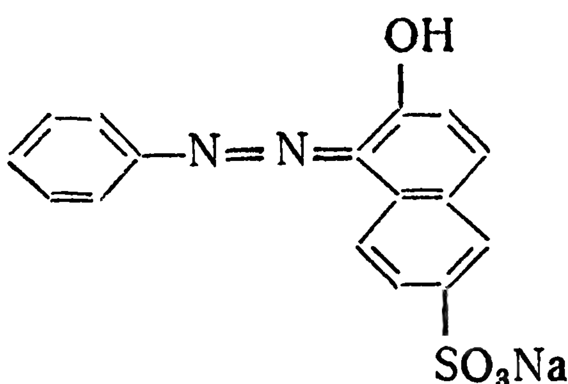
Кислотные красители



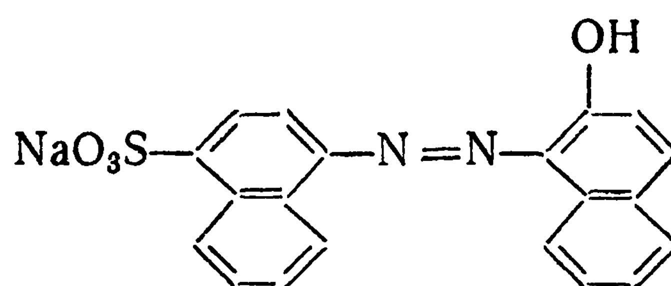
Кислотный оранжевый



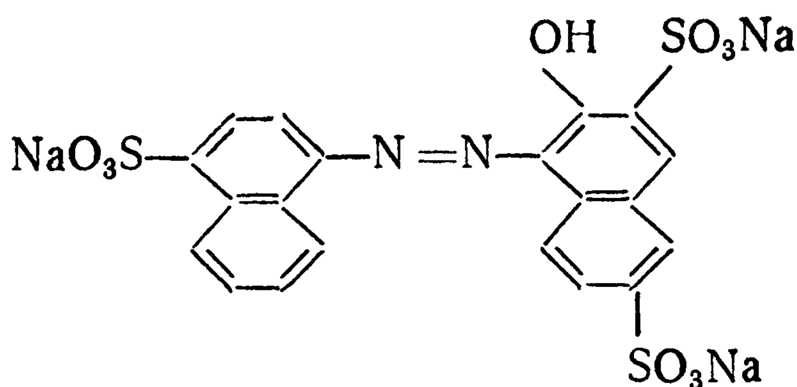
Кислотный оранжевый светопрочный



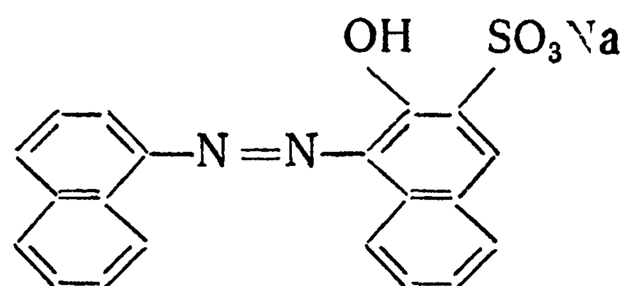
Кислотный оранжевый Ж



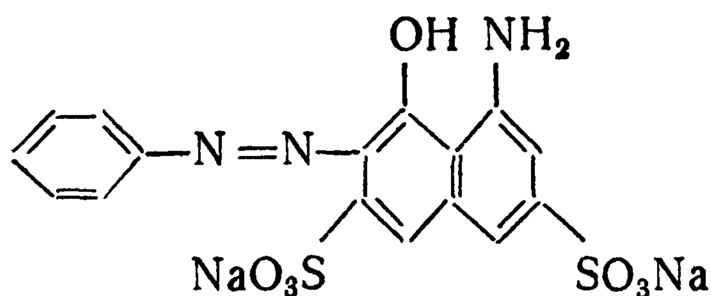
Кислотный красный Ж



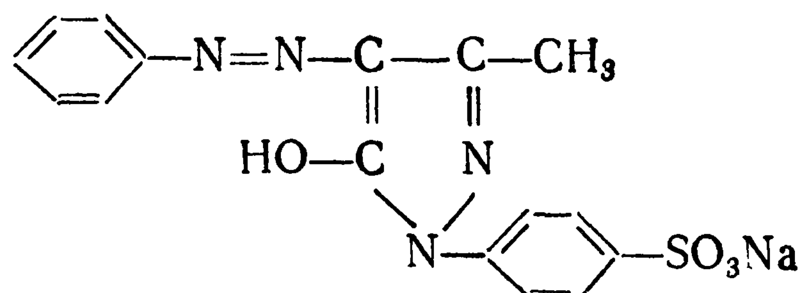
Кислотный красный С



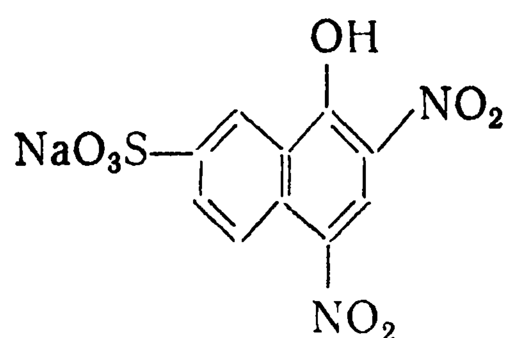
Кислотный бордо



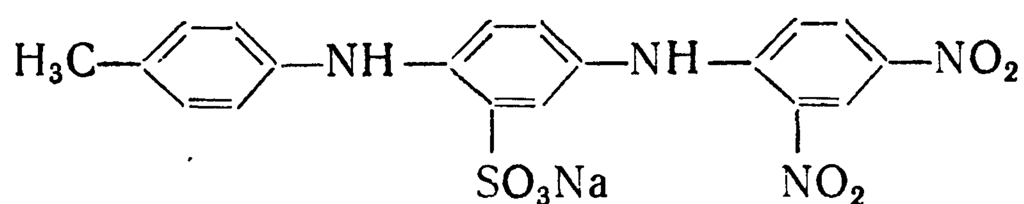
Кислотный прочный фуксиновый Б



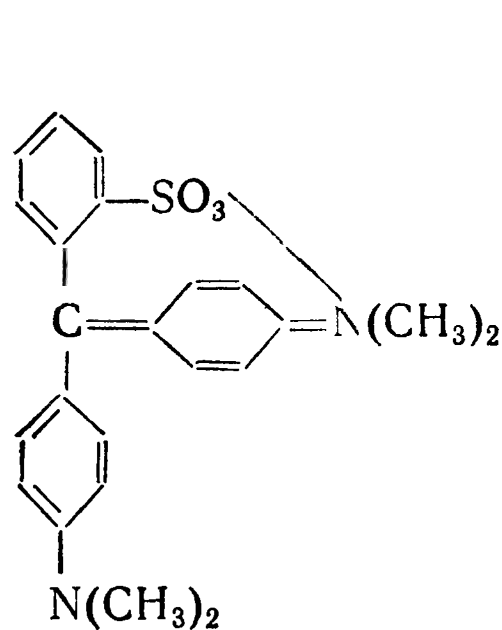
Кислотный желтый светопрочный



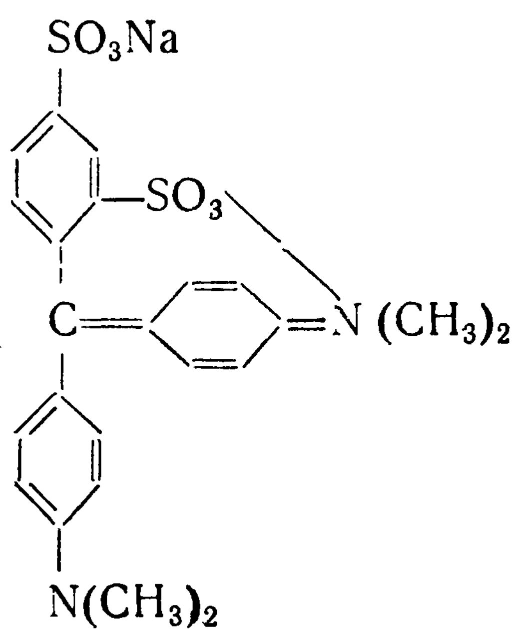
Нафтоловый желтый С



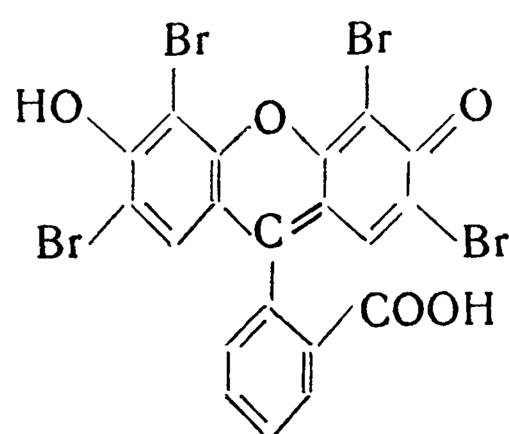
Амидожелтый Е



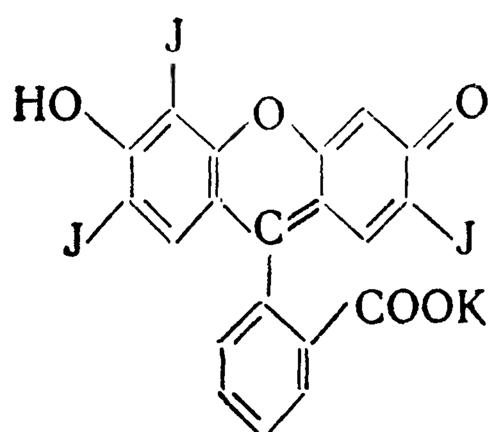
Патентованный голубой



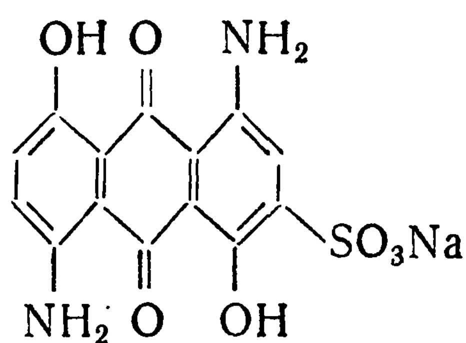
Кислотный ярко-голубой З



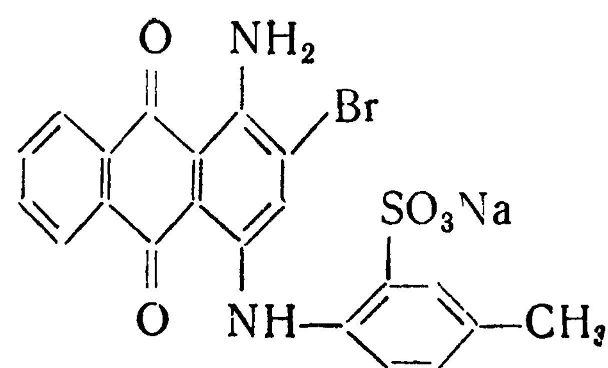
Эозин Ж



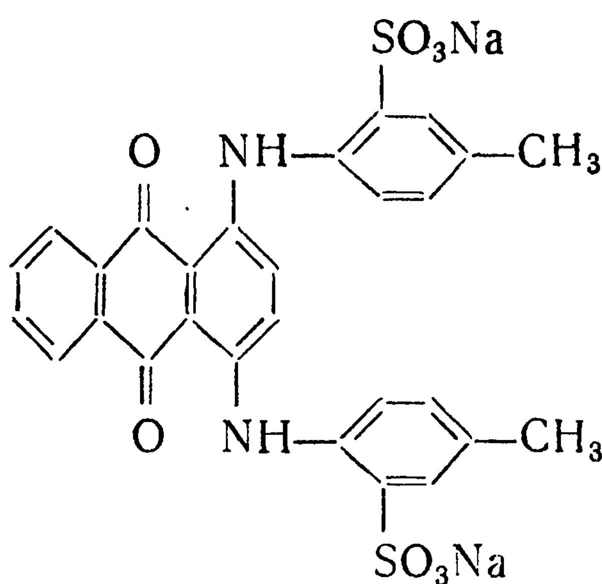
Эритрозин Б



Кислотный синий антрахиноновый



Ализариновый чисто-голубой Б



Кислотный зеленый антрахиноновый

Некоторые труднорастворимые красители растворяют вместе с содой и обрабатывают сначала раствором сернокислого алюминия, а затем хлористого бария.

Полное осаждение бариевой соли красителя происходит при добавлении рассчитанного количества $BaCl_2$, но иногда для более полного осаждения применяют небольшой избыток последнего.

Большинство красителей осаждается хлористым барием в присутствии наполнителей легко и полностью, например кислотные моноазокрасители: кислотный оранжевый, кислотный оранжевый светопрочный, кислотный ярко-оранжевый Ж, кислотный красный Ж, кислотный красный С и 2С, кислотный бордо, хинолиновый желтый и др.

Некоторые же красители, например нафтоловый желтый, осаждаются лишь при длительном размешивании и добавлении избытка гидрата окиси алюминия. Трудная осаждаемость нафтолового желтого объясняется тем, что с хлористым барием взаимодействует не только сульфогруппа, но и гидроксильная группа красителя.

Кислотные красители, содержащие аминогруппы, осаждаются хлористым барием неполностью. Для полноты осаждения красителя производят последующее осаждение гидратом окиси алюминия или бланфиксом, которые адсорбируют непрореагировавшую часть красителя. К таким красителям относятся сульфированные трифенилметановые красители: кислотный ярко-голубой 3, щелочной голубой и др.

Осаждение солями свинца производят при применении красителей, кислотные свойства которых обусловлены присутствием карбоксильных групп, т. е. фталеиновых красителей: эозина, эритрозина и бенгальского розового. Эти красители не осаждаются хлористым барием, но зато количественно осаждаются уксуснокислым свинцом, солями олова и сернокислым алюминием. Алюминиевые лаки этих красителей обладают желтоватым оттенком, свинцовые — синеватым. Однако даже в присутствии активных наполнителей не удается получить из эозина лаки достаточно прочные, в особенности к действию спирта.

Для производства красочных лаков из кислотных красителей можно пользоваться следующими примерными рецептурами (в вес. ч.).

1. Сернокислый алюминий (Al_2O_3 15%) 28
   Сода 12
   Температура осаждения 40°, промывка осадка 3—4 раза
   Краситель нафтоловый желтый 7,5
   Хлористый барий 10
2. Сернокислый алюминий 28
   Сода 14
   Краситель кислотный ярко-оранжевый 11
   Хлористый барий 50
   Температура осаждения 40°

По этой же рецептуре получают лаки из красителей кислотного оранжевого, кислотного алого, кислотного красного С и др.

3. Сернокислый алюминий (Al_2O_3 15%) 30
Сода 10,5

Промывка осадка 2—4 раза

Краситель кислотный синий антрахиноновый 8

Кипячение в течение 1 часа, осаждение неполное

Хлористый барий 4

Осаждение полное

4. Сернокислый алюминий 28
Краситель кислотный зеленый 10
Хлористый барий 40

Перемешивание в течение 30 мин.

5. Сода ($t = 40°$) 10
Смешанный субстрат 20
Краситель щелочной голубой 6
Хлористый барий 8

Осаждение неполное

Сернокислый алюминий 1

Осаждение полное

6. Гидрат окиси алюминия в виде суспензии 3
Краситель эозин 12
Уксуснокислый свинец 16

Осаждение полное при комнатной температуре. Растворы реагентов 10%-ные; раствор красителя ~ 1%-ный.

Красочные лаки из основных красителей

Основные красители представляют собой хлористоводородные соли сложных ароматических аминов $R—NH_2 \cdot HCl$ или $R—NH_3—Cl$. В большинстве случаев они являются сильными электролитами, хорошо растворяются в спирте и сравнительно плохо в воде.

Перевод этих красителей в нерастворимое состояние, т. е. в красочный лак, достигается заменой в них иона хлора более сложным кислотным остатком или адсорбцией их различными адсорбентами.

В качестве продуктов, осаждающих основные красители, применяют главным образом таннин, закрепитель Т (катанол) и в значительно меньшем количестве — смоляные и жирные кислоты, а также фосфорную, мышьяковую, кремневую или бензойную кислоты.

Сравнительно недавно был разработан метод осаждения основных красителей гетерополикислотами; получаемые при этом пигменты известны под названием прочных красочных лаков.

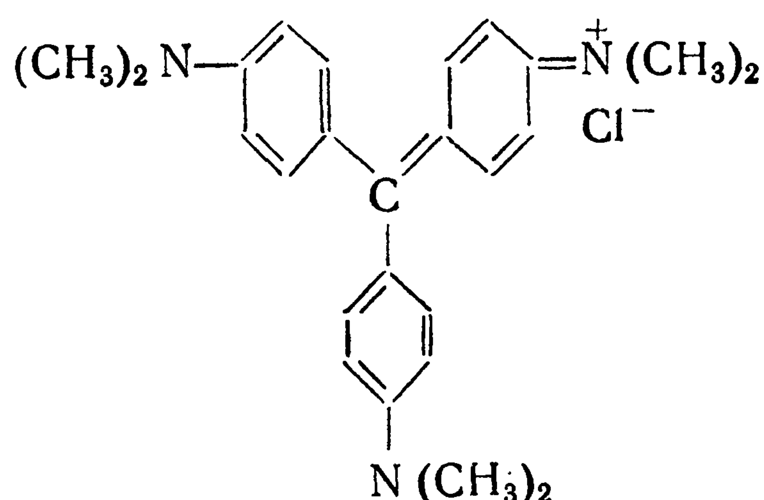
В качестве адсорбентов применяют различные силикаты: глину, зеленую землю, отбельные земли, сиену, охру и др.

Способ осаждения оказывает большое влияние на цвет и устойчивость красочных лаков. Наибольшей светостойкостью и вместе с тем яркостью и чистотой цвета обладают красочные лаки, получаемые осаждением гетерополикислотами. При осаждении таннином и закрепителем Т также получаются лаки яркого цвета, но они недостаточно устойчивы к действию света, воды и растворителей.

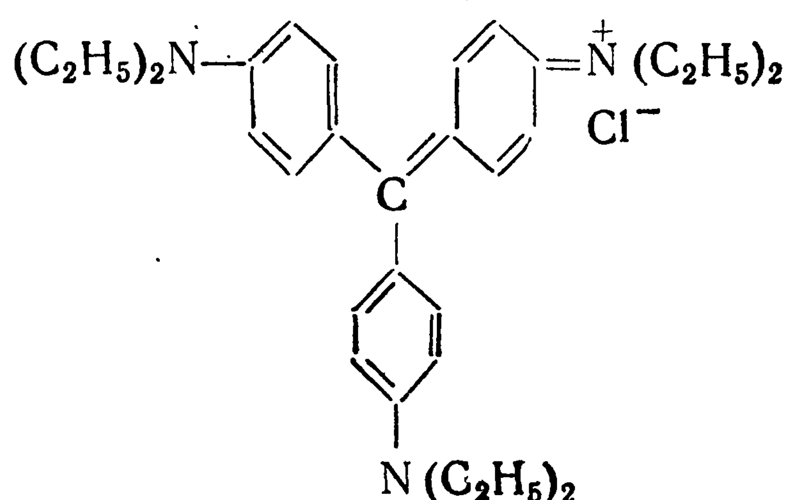
Весьма устойчивы к действию света красочные лаки, получаемые адсорбцией основных красителей силикатами, но цвет их тусклый.

Для получения красочных лаков применяют большинство основных красителей трифенилметанового и хинониминового ряда. Состав наиболее часто применяемых красителей приведен ниже.

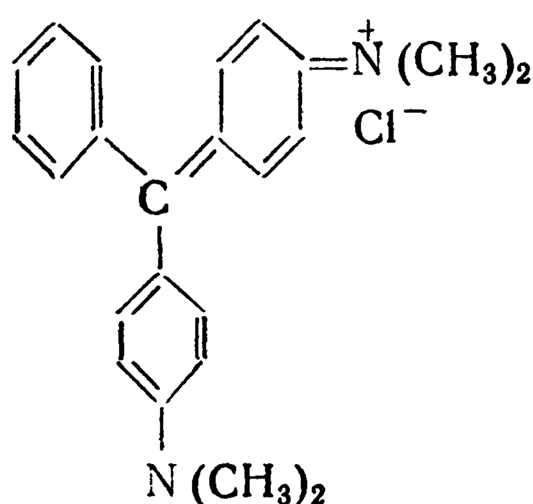
Основные красители



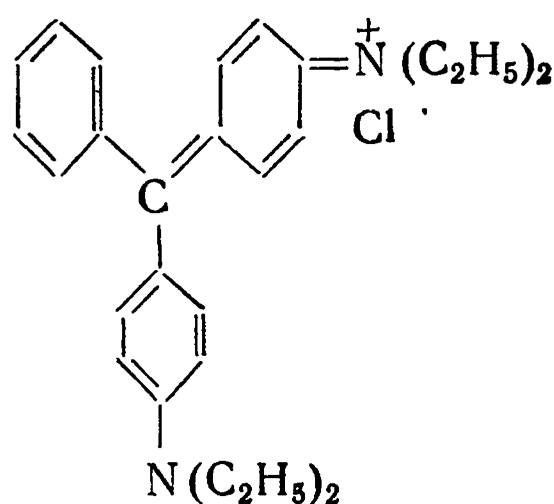
Основной фиолетовый К (метилфиолет)



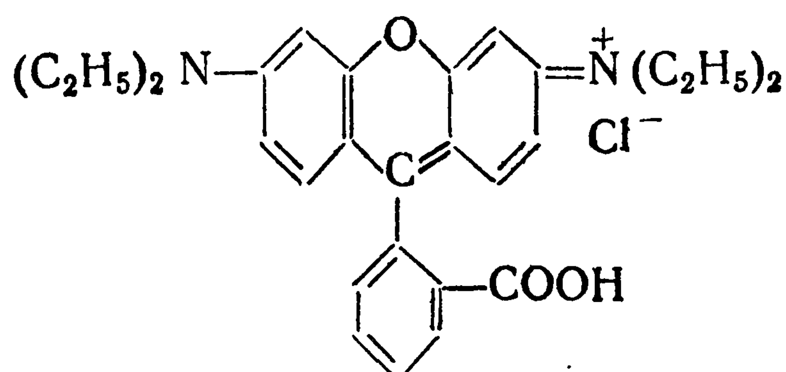
Основной фиолетовый С (этилфиолет)



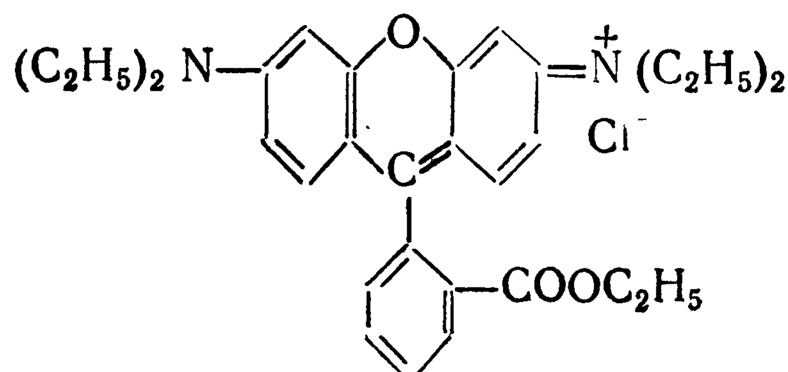
Малахитовый зеленый



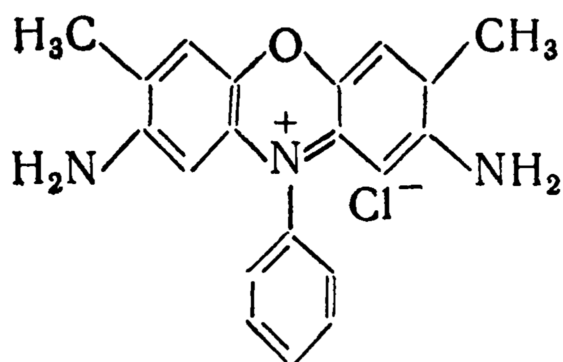
Основной ярко-зеленый



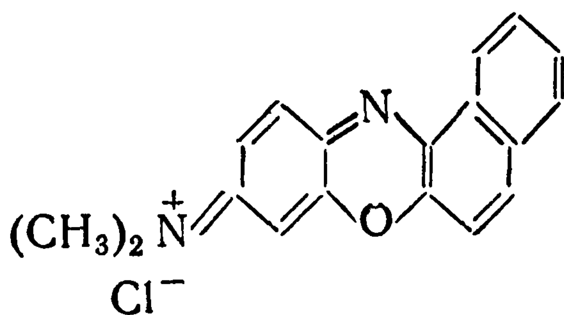
Родамин С



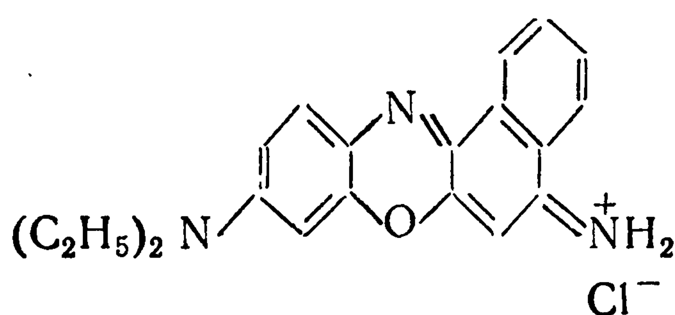
Родамин ?Б



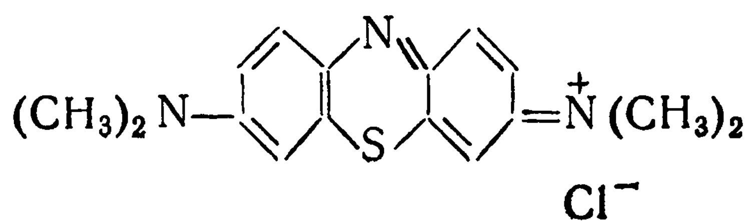
Сафранин Г



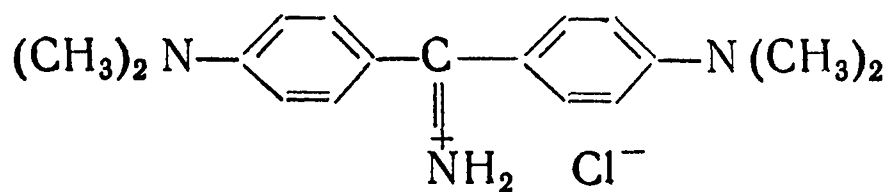
Основной темно-синий 2К



Нильский голубой



Метиленовый голубой



Аурамин

Прочные красочные лаки *

Прочные красочные лаки получаются осаждением основных красителей фосфорно-вольфрамовыми и фосфорно-молибденовыми гетерополикислотами. Они вошли в практику сравнительно недавно — в 20-х годах текущего столетия.

Прочные красочные лаки отличаются исключительной яркостью и чистотой оттенка и относительно высокой светостойкостью. Этим они резко отличаются от тусклых пигментов, получаемых при адсорбции основных красителей природными землями, и от нестойких к действию света пигментов, получаемых при осаждении основных красителей таннином, закрепителем Т (катанолом) и др. Однако следует отметить, что их светостойкость, будучи наивысшей для продуктов, изготовленных с применением основных красителей, все же недостаточна: их накраски (даже насыщенные) при облучении солнечным светом в течение нескольких месяцев очень сильно выгорают.

Прочные красочные лаки являются лессирующими пигментами, но они обладают столь высокой интенсивностью, что их укрывистость может быть значительно повышена путем добавления к ним белил, например цинковых, цвет при этом остается насыщенным.

Прочные красочные лаки нерастворимы в воде, не окрашивают масла, устойчивы к действию разбавленных растворов щелочей, а также к нагреванию до 180—200°; к действию концентрирован-

* Известны также под названием фаналевых красителей.

ных растворов щелочей и спирта они нестойки, вследствие чего непригодны для изготовления известковых красок и нитроэмалей. Их удельный вес колеблется в пределах 2,2—2,6; маслоемкость 120—150.

Наибольшее значение красочные лаки имеют в полиграфической промышленности, где их очень ценят за яркий насыщенный цвет и большую интенсивность.

Особое значение имеют зеленые и синие лаки, вследствие почти полного отсутствия ярких органических пигментов таких цветов.

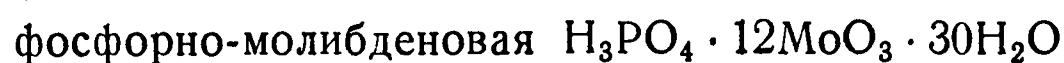
В качестве пигментов для масляных красок и эмалей прочные красочные лаки имеют меньшее значение, так как они недостаточно светостойки и имеют высокую стоимость.

Процесс получения прочных красочных лаков основан на способности фосфорно-вольфрамовых и фосфорно-молибденовых гетерополикислот осаждать основные кислоты в виде окрашенных лаков. Цвет основного красителя при этом совершенно не изменяется, оставаясь ярким и насыщенным.

Гетерополикислотами называют комплексные соединения, образующиеся в результате присоединения окиси какого-либо элемента к кислородной кислоте другого элемента.

В случае фосфорно-вольфрамовых и фосфорно-молибденовых гетерополикислот функцию кислородной кислоты выполняет фосфорная кислота, а функцию присоединяемой окиси — окислы вольфрама и молибдена. Эмпирический состав этих гетерополикислот может быть представлен формулами:


фосфорно-вольфрамовая $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot 30H_2O$


фосфорно-молибденовая $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 30H_2O$

Вопрос о строении гетерополикислот до настоящего времени не решен. Наиболее вероятным является взгляд, согласно которому все гетерополикислоты рассматриваются как производные высших форм кислородных кислот типа $H_{12-n}\overset{n}{P}O_6$, в которых атомы кислорода замещены кислотными остатками MoO_4^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$, $W_2O_7^{2-}$ и т. п. (*n* означает валентность центрального атома, в данном случае — фосфора). Показатель 12 в этой формуле взят на основании ряда экспериментальных данных, а также из тех соображений, что число молекул ангидрида, способных присоединяться к молекуле кислоты, не превышает 12.

В соответствии с этой общей формулой фосфорно-вольфрамовые и фосфорно-молибденовые гетерополикислоты следует рассматривать как производные гипотетической кислоты H_7PO_6. Исходя из этого, их состав можно представить в следующем виде:


$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ и $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$

Наряду с этими насыщенными, предельными, гетерополикислотами существуют разнообразные гетерополикислоты, в которых

либо не все кислородные атомы замещены кислотными остатками, либо отдельные кислородные атомы замещены различными кислотными остатками. Так, известны фосфорно-вольфрамовые и фосфорно-молибденовые кислоты состава:



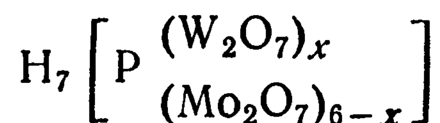
$$H_{14}[PO_3(W_2O_7)_9] \cdot nH_2O \quad \text{и} \quad H_{14}[PO_3(Mo_2O_7)_9] \cdot nH_2O$$

их эмпирический состав соответствует формулам:



$$H_3PO_4 \cdot 9WO_3 \cdot nH_2O \quad \text{и} \quad H_3PO_4 \cdot 9MoO_3 \cdot nH_2O$$

Также может быть получен непрерывный ряд смешанных фосфорно-вольфрамово-молибденовых гетерополикислот общего состава



$$H_7\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_x \\ (Mo_2O_7)_{6-x}\end{matrix}\right]$$

с любым значением x от 0 до 6.

Фосфорно-вольфрамовые и фосфорно-молибденовые кислоты состава $H_3PO_4 \cdot 12M_2O_3$ и $H_3PO_4 \cdot 9M_2O_3$ (M — W или Mo) различаются по цвету и по растворимости своих солей.

Гетерополикислоты чрезвычайно чувствительны к действию восстановителей: на них действуют даже такие относительно слабые восстановители, как соли железа, сульфиты и мочевина. Этим они отличаются от чистых вольфрамовых и молибденовых кислот, которые восстанавливаются только при действии сильных восстановителей.

Восстановленные гетерополикислоты по строению и свойствам не отличаются от невосстановленных, по цвету же они различаются: у восстановленных цвет темный, очень насыщенный, у невосстановленных — светлый.

Гетерополикислоты получаются легко при взаимодействии соответствующих компонентов в водном растворе. Так, фосфорно-вольфрамовая кислота образуется при растворении трехокиси вольфрама WO_3 в растворах щелочных фосфатов.

В зависимости от соотношения компонентов, их концентрации и кислотности среды в растворе образуются гетерополикислоты, различные по составу и свойствам. Очень большое влияние оказывает кислотность среды. При недостатке кислоты гетерополикислоты образуются в форме, которая существует только в виде солей и нечувствительна к действию восстановителей. При избытке кислоты образуются окрашенные соединения, которые могут существовать как в виде кислот, так и в виде солей и чрезвычайно чувствительны к действию восстановителей. При действии кислот первая форма переходит во вторую, при действии щелочей — вторая форма переходит в первую.

Фосфорно-вольфрамовые и фосфорно-молибденовые гетерополикислоты являются очень прочными соединениями. Они раство-

римы в воде, так же как и их соли щелочных, щелочноземельных и некоторых тяжелых металлов.

При действии щелочей гетерополикислоты разлагаются. Одним из характерных свойств гетерополикислот является их резко выраженная способность к кристаллизации. При этом обычно образуются кристаллы с большим количеством кристаллизационной воды.

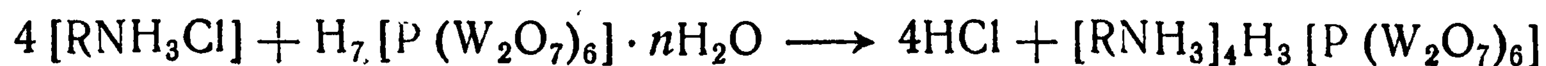
Имея большую и сложную молекулу, гетерополикислоты проявляют большую склонность к образованию сложных прочных соединений с многими органическими соединениями, в частности с азотсодержащими органическими основаниями, к которым относятся и основные красители.

Выше уже указывалось, что основные красители представляют собой хлористоводородные соли сложных ароматических аминов RNH_2 и что их осаждение производится заменой соляной кислоты более сложной кислотой. С другой стороны, основные красители можно рассматривать как сложные комплексные вещества, способные к реакциям присоединения, в частности к образованию прочных соединений адсорбционного характера с многими природными землями.

При взаимодействии основных красителей с фосфорно-вольфрамовой и фосфорно-молибденовой кислотами, очевидно, происходит как осаждение основного красителя в результате замены соляной кислоты сложной гетерополикислотой, так и взаимное насыщение дополнительных валентностей гетерополикислоты и основного красителя. В результате получается столь прочное и относительно светостойкое соединение, каким является прочный красочный лак.

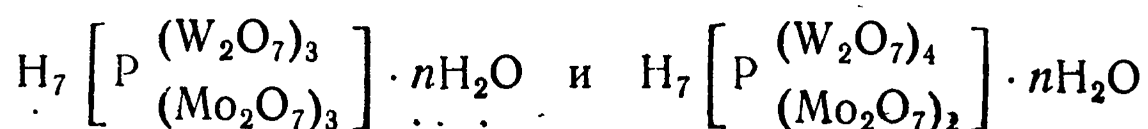
Интересно отметить, что основные красители при осаждении их смешанной фосфорно-вольфрамово-молибденовой кислотой обладают бо́льшей светостойкостью, чем при осаждении в отдельности фосфорно-вольфрамовой или фосфорно-молибденовой кислотами, что, по-видимому, объясняется усложнением молекулы гетерополикислоты при вступлении в ее состав вольфрама и молибдена одновременно.

Реакции, происходящие при осаждении основного красителя гетерополикислотой, подчиняются определенным стехиометрическим соотношениям: обычно четыре молекулы красителя связываются с одной молекулой гетерополикислоты. Такие реакции могут быть изображены следующим уравнением:



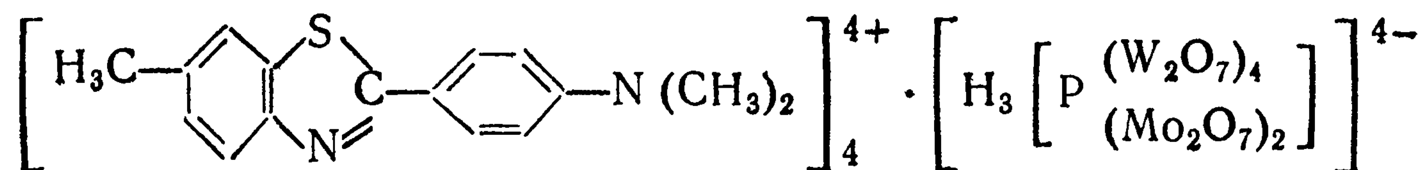
$$4\,[RNH_3Cl] + H_7\,[P\,(W_2O_7)_6]\cdot nH_2O \longrightarrow 4HCl + [RNH_3]_4H_3\,[P\,(W_2O_7)_6]$$

Обычно для осаждения применяют смешанные гетерополикислоты примерного состава:

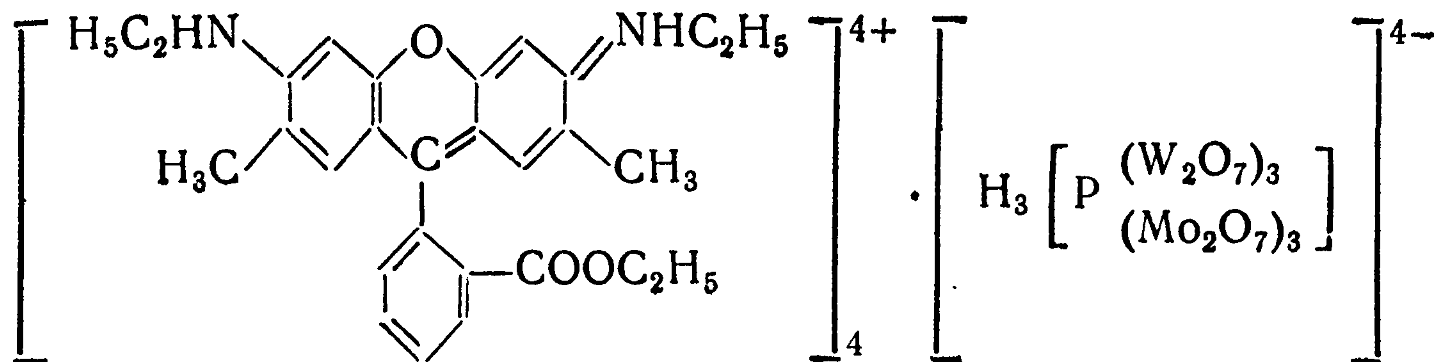


$$H_7\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_3\\(Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right]\cdot nH_2O \quad \text{и} \quad H_7\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_4\\(Mo_2O_7)_2\end{matrix}\right]\cdot nH_2O$$

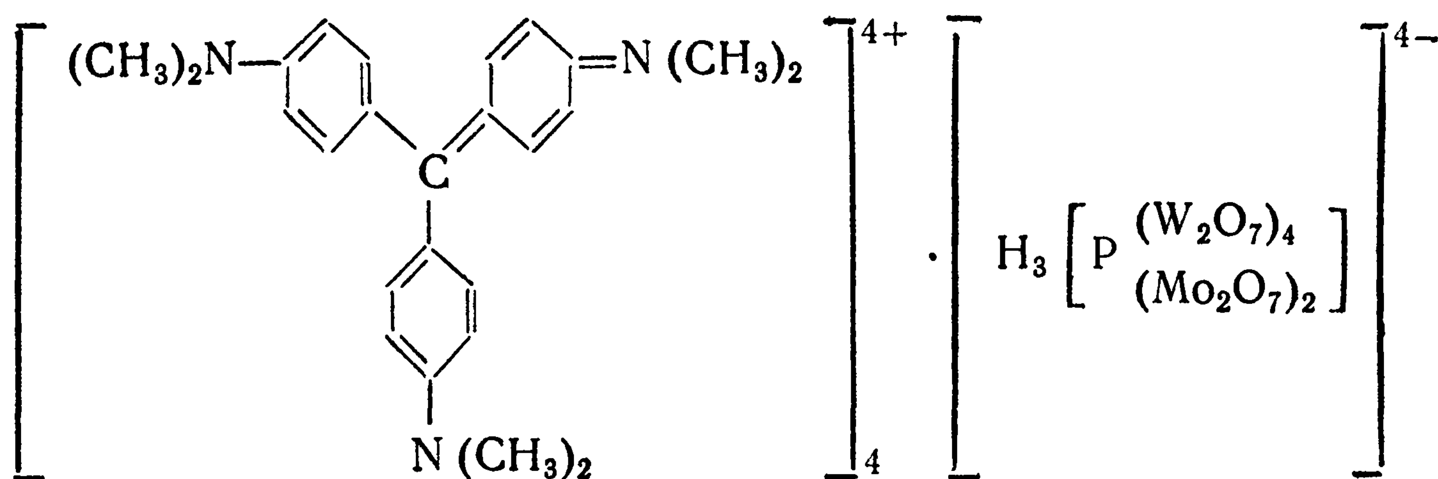
В качестве примера приводим состав некоторых прочных красочных лаков:



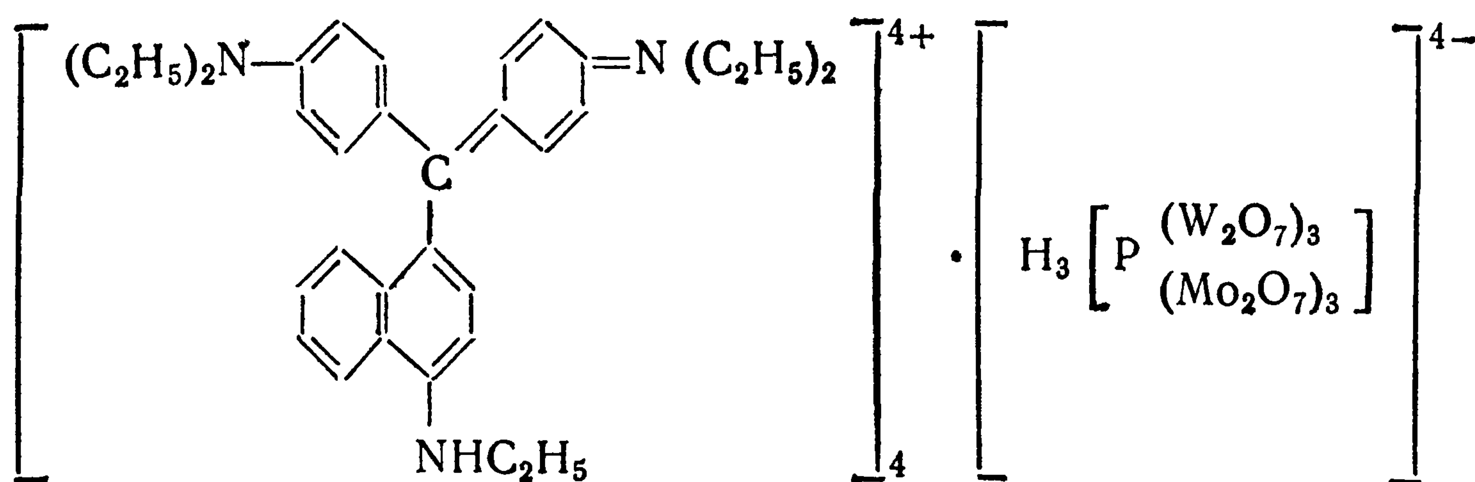
Лак прочно-желтый Ж
(краситель тиофлавин ТЦН)



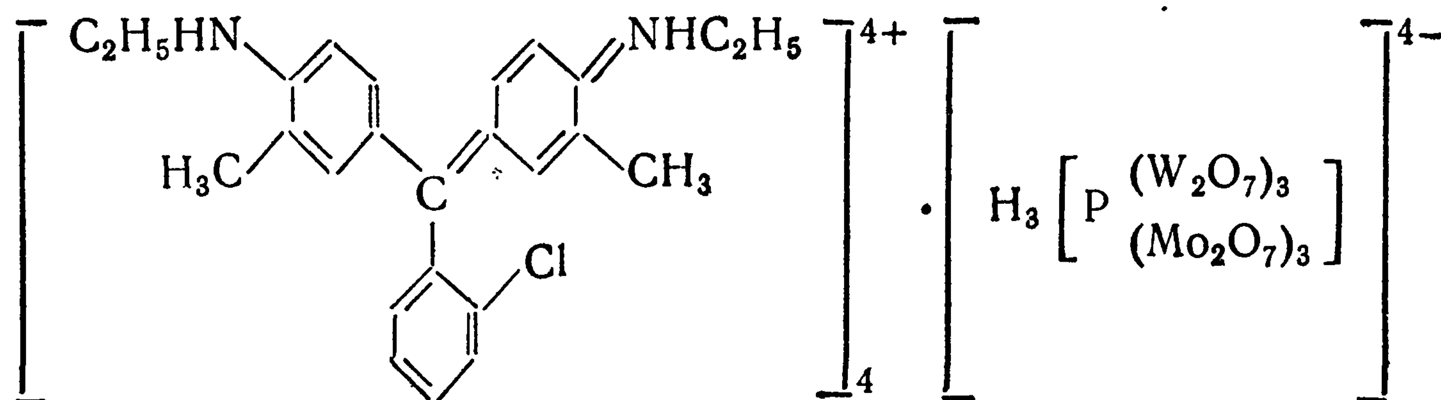
Лак прочно-розовый Б
(краситель родамин 4ЖД)



Лак прочно-фиолетовый Р*
(краситель метиловый фиолетовый)



Лак прочно-голубой Б
(краситель виктория чисто-голубой БО)



Лак прочный бремер голубой Б
(краситель родулиновый голубой 5Б)

---

* Известен также лак прочно-фиолетовый РМ, представляющий собой комплексную соль метилового фиолетового с ферроцианидом меди.

Для получения прочных красочных лаков применяют также основные красители: аурамин, ночной голубой, сафранин и некоторые другие.

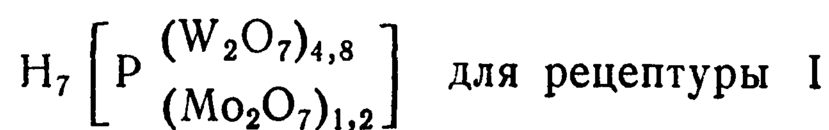
Процесс получения прочных красочных лаков состоит из двух операций: приготовления гетерополикислоты и осаждения красителя. Гетерополикислоты получают сливанием водных растворов вольфрамата, молибдата и фосфата и последующим подкислением раствора большим избытком кислоты, обычно соляной. Вместо солей вольфрама и молибдена можно применять их окислы, которые растворяют сначала в горячем (90—95°) растворе едкого натра или соды, затем смешивают с раствором фосфорнокислого натрия и подкисляют соляной кислотой. Раствор должен оставаться прозрачным в течение всего процесса.

В качестве примера ниже приведена рецептура (в вес. ч.) для двух смешанных вольфрамово-молибденовых гетерополикислот:

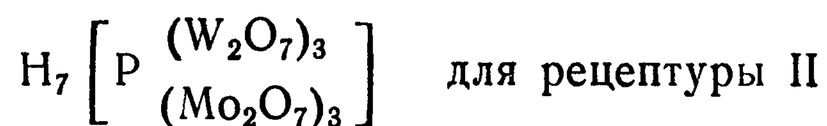
	I	II
Вольфрамат натрия (WO_3 77%)	100	100
Трехокись молибдена	12,2	30,4
Сода	4,8	—
Едкий натр	—	15,8
Фосфорнокислый натрий	21,2	7,7
Соляная кислота (20%)	300	220

Во многих случаях раствор гетерополикислоты осторожно восстанавливают добавлением после подкисления небольшого количества (3—4 вес. ч. в рецептуре II) цинковой пыли. Отмечено, что восстановленные гетерополикислоты способствуют увеличению светостойкости осажденного красителя.

Примерный состав полученных гетерополикислот:

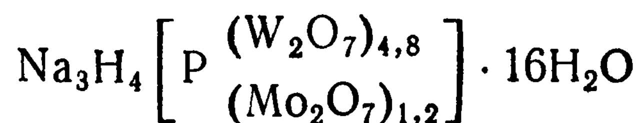


$$H_7\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_{4,8}\\(Mo_2O_7)_{1,2}\end{matrix}\right] \quad \text{для рецептуры I}$$



$$H_7\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_{3}\\(Mo_2O_7)_{3}\end{matrix}\right] \quad \text{для рецептуры II}$$

Раствор гетерополикислот обычно применяют для осаждения красителя непосредственно после приготовления. Иногда применяют гетерополикислоту в кристаллическом виде, для чего ее выделяют в осадок кристаллизацией при температуре не выше 20°, так как она хорошо растворима в воде. Кристаллы отделяют фильтрованием и затем сушат при температуре не выше 30° во избежание разложения. Осадок, выделяющийся при работе по рецептуре I, отвечает примерному составу:



$$Na_3H_4\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_{4,8}\\(Mo_2O_7)_{1,2}\end{matrix}\right]\cdot 16H_2O$$

Осаждение основного красителя производят добавлением сильнокислого раствора гетерополикислоты к раствору красителя.

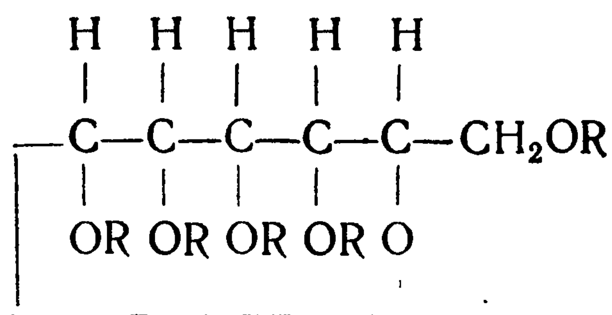
Осаждение производится при определенном для каждого красителя pH, концентрации и температуре растворов. Концентрация красителя ~0,4—0,8%, температура осаждения 80—90°. Обычно к раствору красителя перед его осаждением добавляют небольшое количество смачивающих (диспергирующих) веществ. Иногда в состав прочных красочных лаков вводят наполнители. В качестве примера приводим условия получения пигмента — лака прочнорозового.

Растворяют 100 *кг* красителя в 15 $м^3$ воды, нагретой до 90°, добавляют сильнокислый раствор гетерополикислоты, из расчета 70—80 *кг* кристаллического вещества, и размешивают непродолжительное время при 90°. Затем добавлением холодной воды доводят объем суспензии до 30 $м^3$, прибавляют 5—6 *кг* диспергатора, размешивают в течение 5—6 час., фильтруют и сушат. Температура сушки 50—70°.

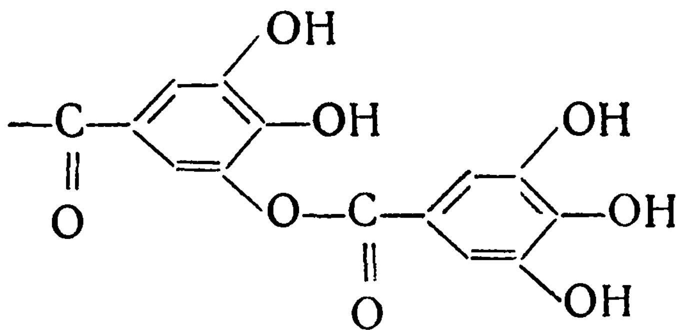
Красочные лаки, получаемые осаждением основных красителей сложными кислотами

Как указывалось выше, в качестве осадителей основных красителей применяются таннин, закрепитель Т (катанол), канифольное мыло и др.

Таннин представляет собой глюкозид дигалловой кислоты — пентадигаллоилглюкозу — состава



где R — остаток дигалловой кислоты



Таннин хорошо растворяется в воде, хуже — в спирте и почти нерастворим в других органических растворителях. Он обладает свойствами слабой кислоты и реагирует с солями тяжелых металлов, в частности сурьмы, с образованием водонерастворимых соединений определенного состава.

При взаимодействии основного красителя с раствором таннина образуется окрашенное соединение — таннат, которое частично находится в осадке, а частично представляет собой коллоидный раствор. При добавлении солей сурьмы, например рвотного камня,

происходит сильная агрегация частиц коллоидного раствора, и они выпадают в осадок. Так же действуют и некоторые водорастворимые фосфаты. Осаждение производят в присутствии активных наполнителей — гидрата окиси алюминия или его смеси с бланфиксом.

Осаждение основных красителей таннином производят в настоящее время редко и только при применении ограниченного числа красителей (фуксин, основной ярко-зеленый и др.), так как получаемые при этом лаки не стойки ни к действию света, ни к действию растворителей.

Вместо таннина применяют синтетические закрепители, получаемые путем конденсации фенола с формальдегидом в щелочной среде (закрепитель ФФ) или сплавлением фенола с серой, также в щелочной среде (катанол, или закрепитель Т). Водные растворы этих соединений легко и полностью осаждают основные красители из водных растворов, образуя при этом соединения постоянного состава. Осаждение производят в присутствии гидрата окиси алюминия.

Лаки на основе синтетических закрепителей более стойки к действию воды и извести, чем осажденные таннином. Светостойкость их примерно одинаковая.

Смоляные лаки получают смешиванием горячих водных растворов красителя и канифольного мыла и осаждением из раствора сернокислым алюминием, хлористым барием или некоторыми другими солями. Этот способ находит весьма ограниченное применение для получения лаков из родамина. Смоляные лаки хорошо растворяются в органических растворителях.

Ниже в качестве примера приведены рецептуры (в вес. ч.) получения красочных лаков из основных красителей.

1. Сернокислый алюминий 18
   Сода 7,5
   Хлористый барий 16,5

   Осаждение при 50°, промывка 3—4 раза

   Краситель аурамин 1,5
   Таннин 1,5
   Фосфорнокислый натрий 0,75

   Осаждение при 50°

2. Сернокислый алюминий 18
   Сода 7,5
   Хлористый барий 16,5

   Осаждение, промывка 3—4 раза

   Краситель родамин 1,5
   Таннин 1,5
   Фосфорнокислый натрий 0,75

3. Сернокислый алюминий 18
   Сода 7,5
   Хлористый барий 16,5

Осаждение, промывка 3—4 раза

	Краситель основной фиолетовый	1,5
	Таннин	1,5
	Рвотный камень	0,75
	Ализариновое масло	0,1
4.	Сернокислый алюминий	18
	Сода	9

Промывка 3—4 раза

	Краситель основной фиолетовый	1,5
	Метасиликат натрия, считая на сухой	3,5
5.	Сернокислый алюминий	18
	Сода	9

Промывка 3—4 раза

Краситель родамин или фуксин	1,2
Канифоль в растворе соды	1,7
Сода	0,2

Адсорбционные красочные лаки

Многие природные силикаты обладают способностью очень энергично поглощать основные красители из их водных растворов. Особенно это относится к разновидности силикатов, известной под названием зеленая земля.

Ниже приведены данные о степени поглощения (в %) 1%-ного раствора красителя основного ярко-зеленого различными веществами:

Тяжелым шпатом	0
Гидратом окиси алюминия	0,05
Каолином	0,43—2,40
Тальком	0,75
Инфузорной землей	0,9
Светлой охрой	0,5—1
Суриком железным	2,1
Сиеной натуральной	2,5—6,9
Отбельной землей	4,5
Золотистой охрой	6,9
Веронской зеленой землей	5,5
Богемской зеленой землей	11

В силикатах краситель закрепляется очень прочно, и образующийся при этом красочный лак обладает высокой светостойкостью, значительно превосходящей таковую у лаков из основных красителей, полученных осаждением таннином или синтетическими закрепителями. Кроме того, лаки на силикатах вполне устойчивы к действию щелочей, чем они также отличаются от лаков, полученных иными методами.

Столь резкое изменение физических и химических свойств основных красителей при их осаждении на природных силикатах заставляет предполагать, что образование лака происходит не

только за счет адсорбционной, но и определенной химической связи между основным красителем и кремневой кислотой силиката. Можно предположить, что поглощение основного красителя природными силикатами в некоторой степени аналогично поглощению этих красителей животными волокнами. Это относится во всяком случае к зеленой земле с ее исключительной поглощающей способностью.

Красочные лаки на природных силикатах применяют в качестве фасадных и известковых красок, причем для производства фасадных красок, которые должны обладать высокой светостойкостью, применяют силикаты с сильной поглощающей способностью (зеленые земли), а для производства известковых красок — различные сорта глин и природных пигментов (охру, сиену и др.).

Исходный силикат оказывает влияние на цвет и светостойкость образующегося красочного лака, что хорошо видно из данных табл. 99.

ТАБЛИЦА 99

Краситель	На белой глине		На зеленой земле	
	Цвет	Светостойкость	Цвет	Светостойкость
Аурамин	Лимонно-желтый	1—2	Оливково-зеленый	2—3
Сафранин	Пурпурный	1—2	Мутно-пурпурный	2—3
Родамин	Розовый	1—2	Мутно-розовый	2—3
Основной синий	Чисто-синий	1—2	Синий	2—3
Малахитовый зеленый	Темно-зеленый	1—2	Чисто-зеленый	2—3

Примечание. Светостойкость: 1 — плохая, 2 — удовлетворительная, 3 — хорошая.

Красочные лаки красного, оранжевого и желтого цветов на зеленой земле получить не удается.

Содержание красителя в адсорбционных красочных лаках обычно не превышает 5—6%. Иногда для получения более насыщенных окрасок к силикату добавляют избыток красителя и непоглощенный силикатом краситель осаждают катанолом.

Процесс получения красочных лаков на адсорбирующих землях весьма прост и заключается в размоле земли, приготовлении водной ее суспензии и размешивании последней с раствором красителя до образования лака необходимой окраски. Для получения адсорбционных лаков можно также концентрированный раствор красителя добавить к силикату, находящемуся на бегунах, и полученную массу размешивать затем до полного поглощения красителя.

Для примера в табл. 100 приведены технические условия для некоторых красочных лаков.

ТАБЛИЦА 100

Показатели	Лаковый красный С	Лак рубиновый СК	Лак бордо СК	Лак нафтоловый желтый	Лак основной розовый
Состав	$C_{40}H_{26}O_8N_4S_2Ba$	$C_{18}H_{12}O_6N_2SCa$	$C_{26}H_{13}O_4N_2SCa$	$C_{20}K_8O_{16}N_4S_2BaNa_2$	Сложная комплексная соль
Содержание солей, растворимых в воде, в %, не более	2,0	2,5	2,0	2,0	4,0
Содержание влаги в %, не более	5,0	5,0	2,5	5,0	2,5
Остаток от просева на сите, %	3,0	3,0	0,3	1,0	2,0
Реакция водной вытяжки	Нейтральная	Нейтральная	Нейтральная	Нейтральная	Нейтральная
Концентрация по сравнению с эталонами	100	100	100	100	100
Зольность в %, не более	—	—	24	65	—

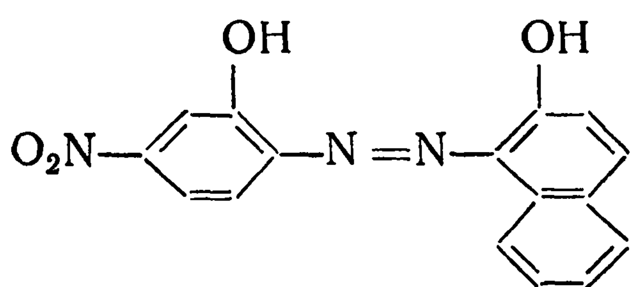
КРАСИТЕЛИ, РАСТВОРИМЫЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

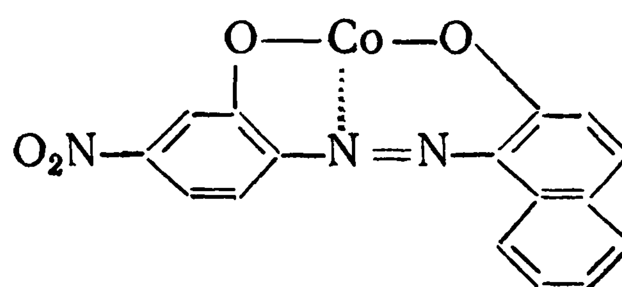
Эти красители не относятся к пигментам, но они широко применяются для получения окрашенных лаков и красок [1, 19].

По признаку растворимости эти красители разделяются на спирто- и жирорастворимые.

В качестве *спирторастворимых красителей* применяют комплексные соли азокрасителей, а также соли сложных аминов кислотных красителей.

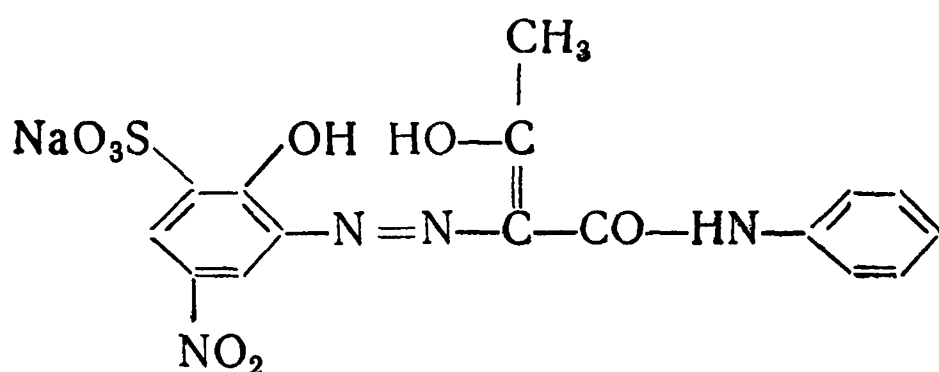
При обработке азокрасителя, содержащего две оксигруппы в орто-положении к азогруппе, солями тяжелых металлов — кобальта, никеля, железа, хрома (последнего в особенности) — образуются комплексные соли, растворимые в спирте, например:



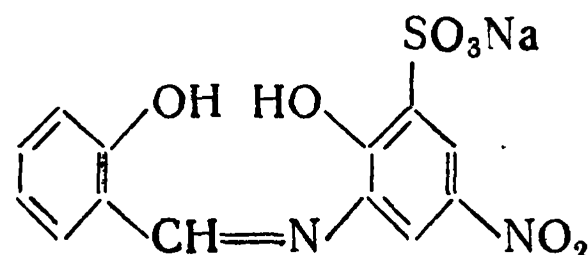


Цапоновый прочно-фиолетовый БЕ

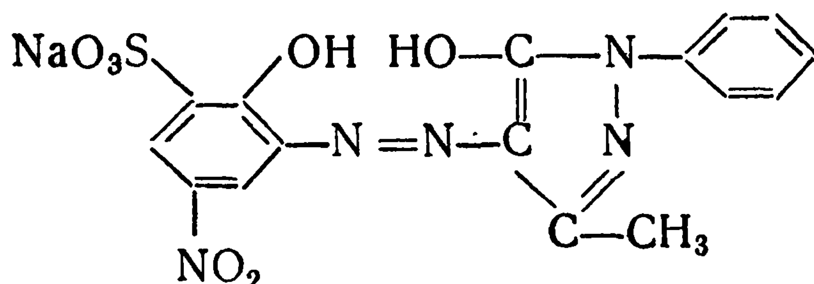
К красителям, применяемым для получения спирторастворимых комплексов (хромовых), относятся следующие:



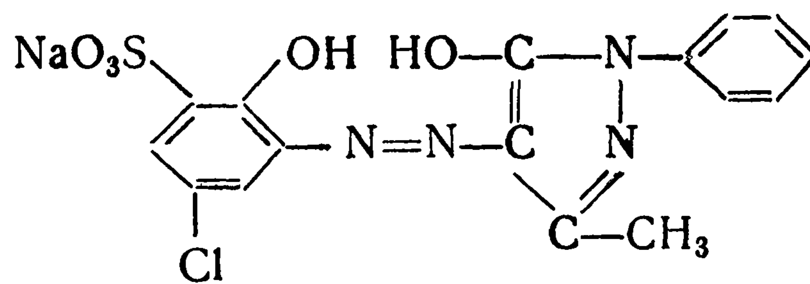
Цапоновый прочно-желтый ГР



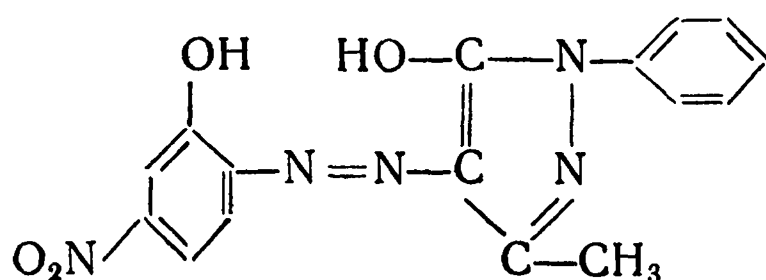
Цапоновый прочно-желтый Г



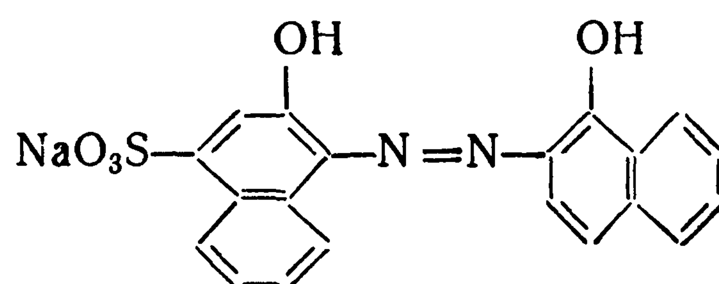
Цапоновый прочно-оранжевый Г



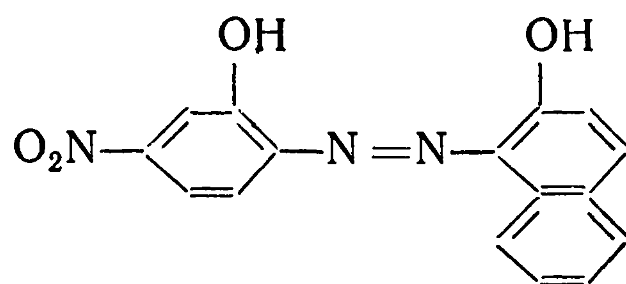
Цапоновый прочно-оранжевый 2Р



Цапоновый прочно-красный БЕ



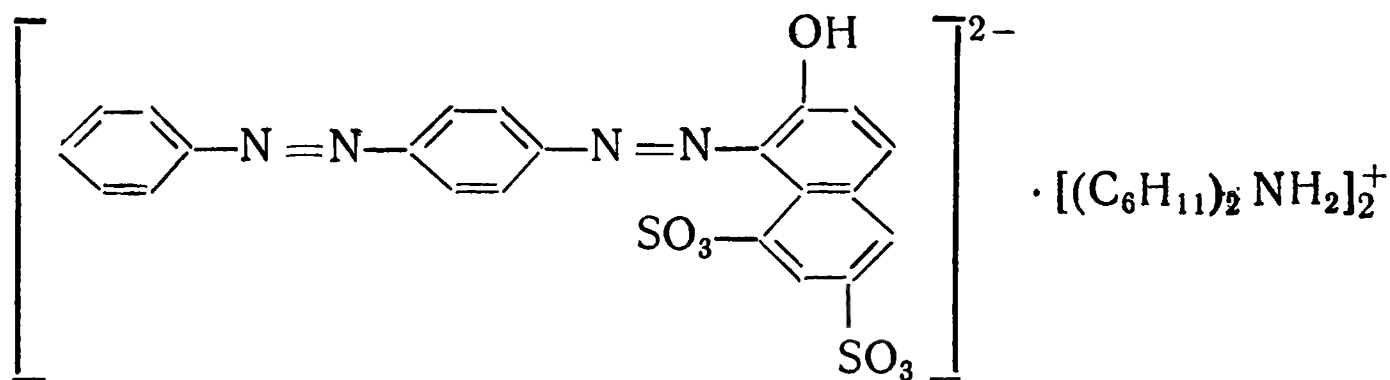
Цапоновый прочно-синий Г



Цапоновый прочно-черный ПФ

В кислотных красителях состава $R—SO_3Na$ (где R — ароматическое ядро) при замене иона Na на сложный ион аммония $R'—NH_2$ (где R' — жирный или ароматический остаток) образуется соль красителя $R—\overset{-}{S}O_3 \cdot \overset{+}{N}H_3—R'$, растворимая в спирте. Из кислотных красителей употребляют главным образом азокрасители, но используют также и красители других классов, в частности сульфированные фталоцианиновые красители.

В качестве сложных аминов для получения указанных красителей применяют моно- и дициклогексиламин, диарилгуанидин и др. Иногда осаждение производится основными красителями, также представляющими собой сложные основания ароматического ряда. Так, например, цапоновый прочно-алый ЦГ представляет собой дициклогексиламиновую соль красителя бриллиантового кроцеинового:



Цапоновый прочно-желтый Ц2Г представляет собой дициклогексиламиновую соль красителя светопрочно-желтого 3Г, цапоновый прочно-шарлах ЦР — дициклогексиламиновую соль красителя понсо 5Р, цапоновый прочно-синий АшФЛ — диметилдодециламиновую соль фталоцианинсульфокислоты.

Цапоновый прочно-огненно-красный Б представляет собой кислотный краситель палатиновый прочно-желтый ГРН, осажденный основным красителем родамином 4ГД экстра; цапоновый прочно-красный 3Б — краситель палатиновый прочно-оранжевый РН, осажденный родамином Б.

Комплексные соли и соли аминов известны под названием спирторастворимых, или прочных цапоновых, красителей. Они хорошо растворимы в спиртах (метиловом, этиловом, бутиловом), многие также в простых и сложных эфирах; незначительно растворимы в ацетоне, мало или совсем нерастворимы в неполярных алифатических и ароматических растворителях. Они весьма устойчивы к действию света и нагревания (до 180—200°) и применяются для получения прозрачных лаков на основе нитроцеллюлозы (так

называемых нитролаков, или цапоновых лаков) и смол — натуральных и искусственных, — растворимых в спиртах и эфирах. Эти красители пригодны также для окрашивания пластических масс, оксидированного алюминия и для лакировки металлической фольги.

В табл. 101 приведены данные по растворимости некоторых цапоновых красителей.

ТАБЛИЦА 101

Краситель	Растворимость (при 20°), г/л					
	в этиловом спирте	в метиловом спирте	в метилгликоле	в бутилацетате	в ацетоне	в бензоле
Цапоновый прочно-желтый Г	70,0	50,0	180,0	0,5	Не растворяется	Не растворяется
» прочно-оранжевый Г	35,0	40,0	95,0	2,0	То же	То же
» прочно-оранжевый 2Р	25,0	105,0	200,0	40,0	56,0	» »
» прочно-красный БЕ	22,0	15,0	45,0	8,0	5,0	» »
» прочно-фиолетовый БЕ	15,0	10,0	70,0	4,0	15,0	» »
» прочно синий АшФЛ	6,0	8,0	12,0	Не растворяется	1,0	» »
» прочно-красный 3Б	50,0	60,0	130,0	То же	0,5	» »
» прочно-огненно-красный Б . . .	20,0	25,0	150,0	» »	2,5	» »

В качестве *жирорастворимых красителей* применяются главным образом моно- и диазокрасители с амино-, окси- или алкоксигруппами, а также производные антрахинона — 1, 4-диаминоантрахинон, аминооксиантрахинон и др.; первые окрашены в желтый, оранжевый и красный цвета, производные антрахинона — в зеленый, синий и фиолетовый и реже — в оранжевый. Эти красители нерастворимы в воде и растворимы в большинстве неполярных органических растворителей как алифатических, так и ароматических (бензоле, ксилоле, скипидаре, бензине и др.). Они растворяются также в маслах, связующих, восках, парафине и др.

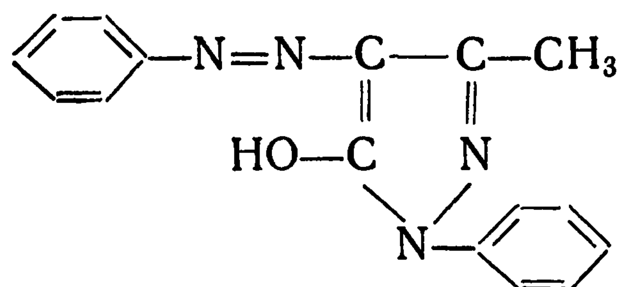
Антрахиноновые красители более светостойки, но стоимость их выше, чем азокрасителей.

В последние годы приобретают значение красители, содержащие наряду с ароматическими гидрированные кольца — производные бензольного, нафталинового и гетероциклического рядов, а также красители, в молекуле которых содержатся длинные цепи

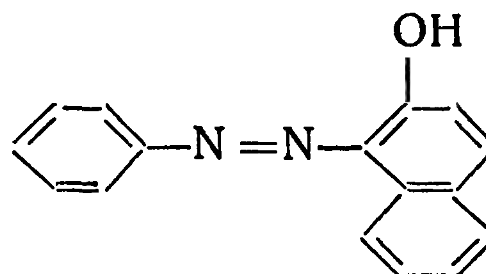
жирного ряда. Эти красители отличаются повышенной растворимостью в органических растворителях.

Жирорастворимые красители (известные также под названием суданов) применяются для окрашивания пластических масс, печатных красок, восков, жиров, лент для пишущих машин, жировых чернил для авторучек и др.

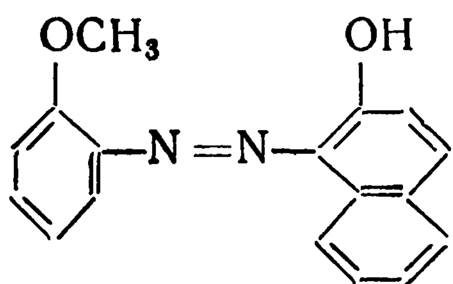
К жирорастворимым красителям относятся следующие:



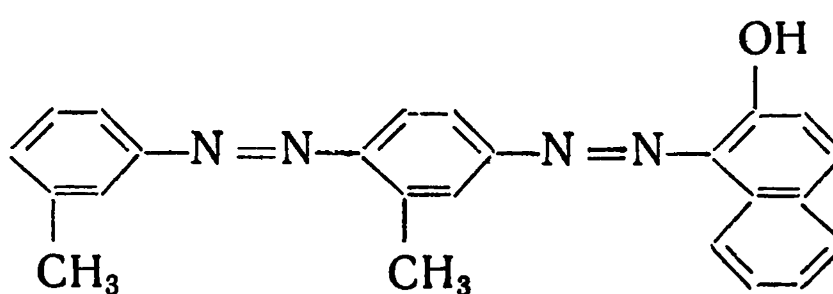
Жирорастворимый желтый 3Ж



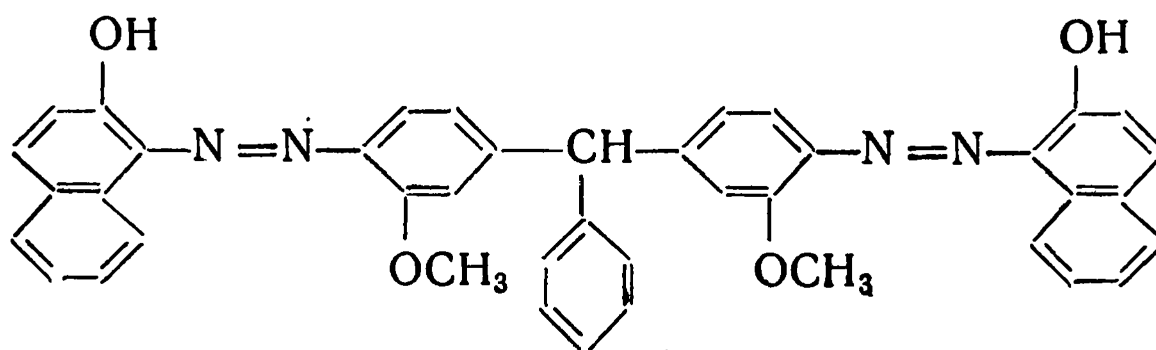
Жирорастворимый оранжевый



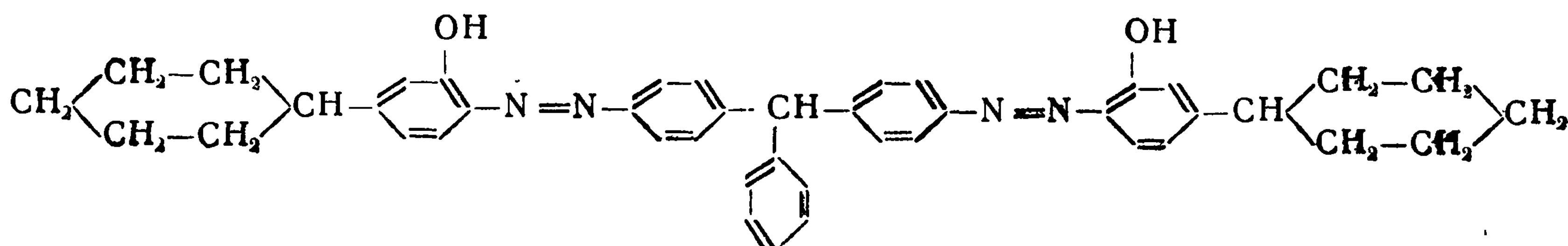
Жирорастворимый красный С



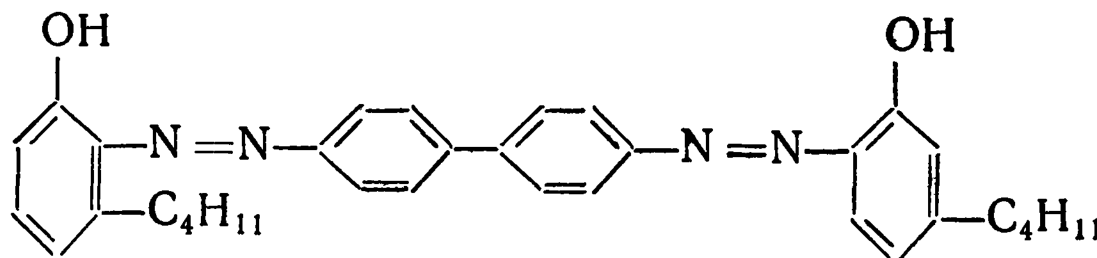
Судан красный Б



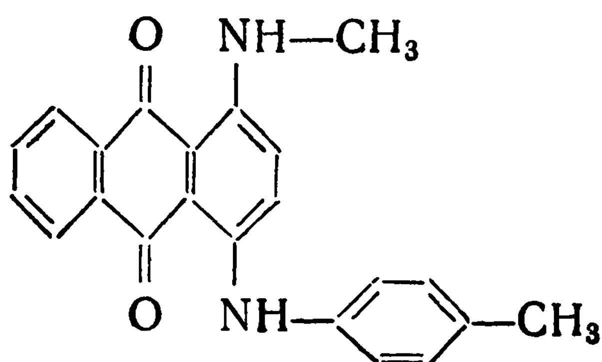
Судан красный 3Р



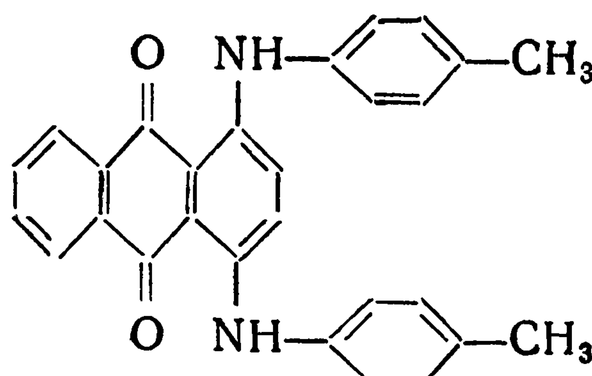
Судан желтый ГРН



Судан желтый ГРИкс



Жирорастворимый синий



Судан зеленый ББ

Определенное значение в качестве красителей, растворимых в органических растворителях, имеют также основные красители — трифенилметановые, хинониминовые, азиновые.

Основные красители $R{-}\overset{+}{N}H_3 \cdot \overset{-}{Cl}$ растворяются не только в воде, но и в спирте, в связи с чем они применяются для окрашивания спиртовых лаков.

Основания основных красителей $R{-}NH_2$ или соли жирных кислот $R{-}\overset{+}{N}H_3 \cdot \overset{-}{O}OC{-}R'$ (R' — остаток жирной кислоты, например олеиновой, стеариновой и др.) могут служить и жирорастворимыми красителями, так как они растворяются почти во всех растворителях, жирах и т. д.

Из основных красителей обычно применяют родамин, аурамин, основной синий К, основной фиолетовый К, но наибольшее значение имеют индулины и нигрозины.

Индулинами называют темно-синие красители, полученные сплавлением аминоазобензола с анилином и солянокислым анилином при 150—200°.

ТАБЛИЦА 102

Краситель	Растворимость (при 20°), *г/л*							
	в этиловом спирте	в ацетоне	в бутилацетате	в бензоле	в четыреххлористом углероде	в парафине	в стеариновой кислоте	в церезите
Жировой желтый ЗЖ	0,4	3,0	—	30,0	—	—	—	—
Жировой оранжевый	5,0	20,0	45,0	25,0	3,0	30,0	70,0	25,0
Жировой красный С	0,7	4,0	15,0	10,0	3,0	16,0	50,0	20,0
Судан красный Б	4,0	35,0	35,0	30,0	40,0	6,0	36,0	30,0
Судан желтый ГРН	12,0	—	—	80,0	—	—	100,0	—
Судан синий	0,45	1,9	—	9,0	—	—	—	—
Аурамин	3,0	15,0	8,0	13,0	—	3,0	300,0	20,0
Малахитовый зеленый	4,0	1,0	Не растворяется	1,0	—	2,0	300,0	Не растворяется
Основной фиолетовый К	12,0	3,0	То же	Не растворяется	—	Не растворяется	150,0	То же
Родамин Б	94,0	5,0	1,0	—	—	—	—	—
Сафранин Б	8,0	2,5	0,2	1,5	—	Не растворяется	100,0	2,0
Нигрозин Р	4,0	3,0	4,0	2,0	—	То же	450,0	20,0
Индулин Б	4,0	3,0	3,0	3,0	—	2,0	300,0	30,0

Хлористоводородная соль индулина нерастворима в воде и растворима в спирте. При обработке плава индулина раствором NaOH выделяются цветные основания, растворимые в спирте, воске, парафине (жирорастворимый индулин). При обработке индулина серной кислотой образуется водорастворимый краситель.

Нигрозины получают сплавлением смеси анилина, солянокислого анилина и нитробензола в присутствии железной стружки. В результате сплавления образуется основание нигрозина, нерастворимое в воде, но растворимое в спирте, анилине, — так называемый спирторастворимый нигрозин. При обработке плава щелочью получают жирорастворимый, а серной кислотой — водорастворимый нигрозин. Строение нигрозина не выяснено.

Светостойкость основных красителей невысокая, в связи с чем их применяют лишь в тех случаях, когда высокая прочность необязательна.

В табл. 102 приведены данные по растворимости некоторых жирорастворимых и оснований основных красителей.

Литература к главам XXVII—XXX

1. И. Коган, Химия красителей, Госхимиздат, 1956.
2. Р. Вицингер, Органические красители, ОНТИ, 1936.
3. E. Valko, J. Trans. Farad. Soc., **31**, 230 (1935).
4. Bieltz, Pfenig, Z. phys. Chem., **A77**, 91 (1911).
5. E. Allen, в кн. J. Matiello, Protective and Decorative Coating, New York, 1947.
6. И. Рискин, Т. Зимацкая, М. Меделяновская, И. Соколова, Отчеты НИИЛК, 1939 и 1940.
7. И. Рискин, Т. Зимацкая, ЖПХ, **13**, 1596 (1940).
8. И. Рискин, ЖПХ, **14**, 1036 (1941).
9. F. Hamm, Van Norman, J. Appl. Phys., **19**, 1097 (1948).
10. И. Рискин, ЖПХ, **16**, 201 (1945).
11. E. Pratt, The Chemistry and Physics of Organic Pigments, New York, 1947.
12. Haddock, J. Soc. Dyers and Col., **61**, 68 (1945).
13. Haddock, Linstead, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, т. IX, London, 1937, стр. 617.
14. Bancroft, J. Phys. Chem., **36**, 3137 (1932).
15. Firtz-David, Rutischauer, Helv. Chim. Acta, **23**, 1298 (1940).
16. Haller, Koll. Z., **13**, 263 (1913).
17. А. Красновский, ПОХ, **5**, 598 (1938).
18. Curtis, Kunstliche organische Pigmentfarben, 1929.
19. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, Госхимиздат, т. I, 1956, т. II, 1957.

ПИГМЕНТЫ ЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Глава XXXI

ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ, СВЕТЯЩИХСЯ И НЕОБРАСТАЮЩИХ КРАСОК

Пигменты для термочувствительных, светящихся и необрастающих красок не являются пигментами в общепринятом смысле этого слова; они отличаются от остальных пигментов как областью применения, так и специфичностью свойств. Эти пигменты имеют особое назначение, не имеющее ничего общего ни с антикоррозионными свойствами красочной пленки, ни с декоративными целями. Поэтому обычные пигментные свойства, например укрывистость, маслоемкость, интенсивность, для этой группы пигментов не имеют значения; их качество определяется специфическими свойствами, зависящими от области применения.

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

Термочувствительными называют краски, пленки которых обладают способностью менять свой цвет при нагревании до определенной температуры. Эта способность красок обусловлена пигментами, которые применяют для их изготовления. В качестве пигментов для термочувствительных красок пользуются различными химическими соединениями — неорганическими и органическими, а также соединениями, в состав которых входят одновременно и органические и неорганические радикалы.

Пигменты для термочувствительных красок делят на две группы.

Пигменты первой группы, изменяя свой цвет при нагревании, при последующем охлаждении вновь приобретают первоначальный цвет. Такие пигменты называют *обратимыми.* У наиболее известных обратимых пигментов — двойных солей иодистоводородной кислоты (например, $HgJ_2 \cdot 2AgJ$ или $HgJ_2 \cdot 2CuJ$) — изменение цвета при нагревании происходит вследствие перехода двойной соли из одной модификации в другую. При охлаждении первоначальный цвет пигмента сразу восстанавливается, так как двойная соль снова переходит в модификацию, стойкую при низкой температуре.

К обратимым пигментам относятся также соединения солей кобальта и никеля с гексаметилентетрамином. Эти соединения кристаллизуются с 10 молекулами воды, например: $CoJ_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$, $NiBr_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$ и др. При нагревании до определенной температуры они теряют кристаллизационную воду и цвет их изменяется, а при охлаждении снова поглощают из воздуха влагу, в результате чего первоначальный цвет восстанавливается, хотя и значительно медленнее, чем у двойных иодистоводородных солей (за 2—4 часа).

Обратимые термочувствительные пигменты служат индикаторами только для низких температур, редко превышающих 100°. В качестве термочувствительных пигментов для более высоких температур применяют соединения, в которых при нагревании происходят необратимые химические процессы, вследствие чего первоначальный цвет их после охлаждения не восстанавливается. Эти соединения образуют вторую группу термочувствительных пигментов, которые называют *необратимыми*.

В качестве необратимых термочувствительных пигментов могут быть использованы все химические соединения, в которых при повышении температуры протекают химические процессы, приводящие к образованию новых соединений, окрашенных в другие цвета, например, гидроокиси, углекислые соли и основные углекислые соли некоторых металлов: $Cd(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $CuCO_3$, $AgCO_3$, $PbCO_3$, $MnCO_3$, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, основной карбонат кобальта непостоянного состава. Все эти соединения при нагревании до определенной температуры переходят в окислы, окрашенные в цвета, отличные от цветов исходных соединений.

Для этой же цели могут быть использованы смеси таких соединений, которые при нагревании вступают между собой в реакцию и образуют новое соединение, имеющее окраску, отличную от окраски исходной смеси. Примером может служить смесь свинцового сурика с тиомочевиной, образующая при нагревании сернистый свинец черного цвета, или смесь сернистого свинца с перекисью бария, которая при нагревании окрашивается в белый цвет вследствие окисления сернистого свинца в сернокислый и восстановления перекиси бария в окись.

Некоторые пигменты для термочувствительных красок могут при нагревании изменять свой цвет два и даже три раза в результате последовательно идущих при разных температурах химических реакций.

Термочувствительные краски используют в производственной практике и исследовательских работах.

В производственной практике эти краски применяют для нанесения сигнальных накрасок на поверхности аппаратов и трущихся деталей машин, если температура этих аппаратов и деталей не должна превышать определенного предела. Сигнальные накраски обратимыми красками могут быть особенно полезны для наблюде-

ния за аппаратами, расположенными в местах, недоступных для непосредственного измерения температуры. Такие накраски можно применять для контроля температуры холодильников, котлов, теплоизоляции, подшипников, моторов и т. п. Однако большого распространения эти накраски не получили, так как они постепенно загрязняются и изменение цвета, если оно и происходит, становится плохо заметным.

В исследовательских работах термочувствительные краски применяют для изучения тепловых явлений, происходящих внутри машин, например двигателей внутреннего сгорания. Для таких исследований обратимые краски непригодны: за время разборки аппарата или машины происходит их охлаждение и первоначальный цвет краски восстанавливается. В этих случаях применяют необратимые краски, отдельные марки которых пригодны для определения температур до 950°.

В литературе указывается целый ряд соединений, которые могут быть использованы в качестве пигментов для термочувствительных красок. В табл. 103 приведены некоторые из этих соединений. Кроме того, в качестве термочувствительных пигментов применяют много других соединений. Так, например, могут быть использованы алюминиевые порошки, обработанные последовательно таннином, щавелевой кислотой и основными красителями. Такие пигменты обратимо-термочувствительны.

ТАБЛИЦА 103

Соединение	Температура изменения цвета, °С	Первоначальный цвет	Цвет после воздействия температуры
Пигменты для обратимых красок			
$CoCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	35	Розовый	Голубой
$CoBr_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	40	Розовый	Голубой
$HgJ_2 \cdot 2AgJ$	45	Темно-желтый	Темно-коричневый
$CoJ_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	50	Розовый	Зеленый
$CoSO_4 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 9H_2O$	60	Розовый	Фиолетовый
$NiCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	60	Светло-зеленый	Желтый
$NiBr_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	60	Светло-зеленый	Голубой
$HgJ_2 \cdot 2CuJ$	65	Карминово-красный	Шоколадный
$Co(NO_3)_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	75	Розовый	Пурпурный
Пигменты для необратимых красок			
$NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	120	Светло-зеленый	Серо-зеленый
$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	140	Розовый	Голубой
$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	140	Пурпурно-красный	Темно-голубой
$Pb(OH)_2$ с 4,5% H_2O	145	Белый	Желтый
NH_4VO_3	150	Белый	Коричневый
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	160	Желтый	Черный

Продолжение табл. 103

Соединение	Температура изменения цвета, °C	Первоначальный цвет	Цвет после воздействия температуры
Пигменты для необратимых красок			
$(NH_4)_2V_2O_7$	200	Желтый	Серый
$Cd(OH)_2$	200	Белый	Желтый
$7CuO \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$	220	Голубой	Коричневый
Основной карбонат кобальта неопределенного состава	250	Розовый	Черный
$FeO \cdot OH$	280	Желтый	Красно-коричневый
$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	285	Белый	Желтый
$PbCO_3$	290	Белый	Желтый
$CdCO_3$	310	Белый	Коричневый
$CoCl_3$	400	Розовый	Темно-коричневый
$CuCO_3$	400	Светло-зеленый	Темно-коричневый
$NH_4MnP_2O_7$	400	Фиолетовый	Белый
$Cu(OH)_2 \cdot Cu_3(PO_4)_2$	650	Серый	Зеленый

Температура, при которой происходит изменение цвета термочувствительной краски, может колебаться в небольших пределах в зависимости от скорости нагревания: в случае быстрого нагревания изменение цвета краски происходит при несколько более высокой температуре, в случае медленного нагревания эта температура может снизиться.

В продажу термочувствительные краски поступают либо в виде набора карандашей для определенного диапазона температур, либо в виде порошков, в состав которых входит какая-либо спирторастворимая смола (например, шеллак или синтетическая смола). Порошок перед употреблением размешивают в спирте, причем смола переходит в раствор. Такие краски не обладают достаточной прочностью при высоких температурах, так как смола выгорает и пигмент либо начинает мелить, либо осыпается.

СВЕТЯЩИЕСЯ СОСТАВЫ (ЛЮМИНОФОРЫ)

Состав, свойства и области применения

Светящимися составами (светосоставами) называют вещества, обладающие способностью излучать в темноте свет без заметного выделения тепла. Все виды свечения без выделения тепла (холодное свечение) называют *люминесценцией*. Если люминесценция появляется только во время возбуждения светящегося тела, ее называют *флуоресценцией*. Примером флуоресценции может служить свечение флуоресцеина при его освещении. Если же люминесцен-

ция продолжается некоторое время и после прекращения возбуждения, ее называют *фосфоресценцией*. Примером фосфоресценции может служить свечение в темноте сернистого цинка или других светосоставов после их предварительного облучения.

Явления флуоресценции и фосфоресценции заключаются в выделении светящимся телом световой энергии за счет ранее поглощенной им световой энергии или энергии другого вида.

Явление фосфоресценции известно уже около 1000 лет, но изучение его было начато только в XVII в., когда алхимики в поисках философского камня, прокаливая тяжелый шпат (барит) с углем, получили вещество, которое после пребывания на свету приобретало способность светиться в темноте. Во второй половине XVII в. такие светящиеся вещества получали прокаливанием устричных раковин с серой. Эти светящиеся составы — сернистый барий в первом случае и сернистый кальций во втором — назвали фосфорами, так как алхимики полагали, что им удалось получить искусственный фосфор. Это название сохранилось за светосоставами до настоящего времени, хотя причины свечения светосоставов и фосфора различны: свечение светосоставов является следствием процессов физических, а свечение фосфора — результатом медленного окисления фосфора, т. е. процесса химического.

Начало промышленного освоения светосоставов относится к 70-м годам прошлого столетия. В настоящее время в качестве светосоставов применяют сернистые соединения металлов второй группы (кальция, бария, стронция, цинка и кадмия), так как они обладают способностью наиболее длительного и сильного свечения. В абсолютно чистом состоянии эти вещества света не излучают. В тех случаях, когда сернистый цинк, кажущийся чистым, все же обладает способностью светиться в темноте, спектральный анализ обнаруживает в нем присутствие индия, галлия или германия, хотя и в незначительных количествах. Эти металлы являются постоянными спутниками цинковых руд и при очистке цинка до состояния химически чистого все же остаются в нем в незначительных количествах.

Для того чтобы основное вещество (основание) приобрело способность светиться, к нему добавляют незначительное количество металла-активатора. В качестве активаторов применяют висмут, медь, марганец и серебро. Других металлов в качестве активаторов не применяют, так как они вызывают менее яркое свечение или даже подавляют его. Поэтому основание должно быть очищено от всяких примесей до состояния по крайней мере химически чистого. Количество металла-активатора колеблется в зависимости от природы металла в пределах от 0,00005 *г* для меди до 0,002 *г* для марганца на 1 *г* сернистого цинка. Избыток активатора снижает яркость свечения.

Для внедрения металла-активатора в кристаллическую решетку основания необходимо присутствие плавней. При прокаливании

плавней с основанием и активатором образуются твердые растворы, в которых активатор внедряется в кристаллическую решетку. В качестве плавней применяют вещества, инертные по отношению к основанию, обычно хлористые или фтористые соли металлов первой и второй групп или их смеси. Так, например, в качестве плавней используют $NaCl$, KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, CaF_2 или их смеси $KCl + CaF_2$, $NaCl + MgCl_2$, $MgCl_2 + CaCl_2$ и др. в количествах 0,02—0,05 *г* плавня на 1 *г* сернистого цинка.

Светосоставы, изготовленные только из основания, активатора и плавня, обладают определенной длительностью послесвечения. Это значит, что они могут светиться только определенное время после прекращения возбуждения, которое необходимо для того, чтобы вызвать свечение. Такие светосоставы называют *светосоставами временного действия.*

Для обозначения светосоставов временного действия применяют химические символы, причем на первое место ставят символ основания, а затем символ металла-активатора. Так, например, светосостав, состоящий из сернистого цинка, активированного медью, обозначают $ZnS \cdot Cu$.

В качестве светосоставов временного действия применяют только сернистые соли цинка и щелочноземельных металлов. Светосоставы на основе сернистого цинка возбуждаются как естественным, так и искусственным светом. Наибольшая яркость свечения этих светосоставов достигается при возбуждении их короткими волнами видимой части спектра и ближайшей к ним ультрафиолетовой частью спектра, т. е. волнами длиной ~400 mμ (4000 Å). Поэтому для возбуждения особенно пригодны ртутно-кварцевые лампы, излучающие кроме видимого света, богатого короткими волнами, большое количество ультрафиолетовых лучей. Максимальная яркость свечения других светосоставов вызывается волнами другой длины. Так, например, наиболее яркое свечение щелочноземельных светосоставов достигается при облучении их волнами длиной ~300 mμ (3000Å).

Составы временного действия характеризуются не только длиной волны, возбуждающей наиболее яркое свечение (спектром возбуждения), но и характером послесвечения, т. е. характером затухания свечения после прекращения возбуждения.

Сравнение кривых затухания светосоставов на основе сернистого цинка и сернистых солей щелочноземельных металлов (рис. 187) показывает, что начальная яркость послесвечения сернистого цинка выше, чем сернистых солей щелочноземельных металлов, но сернистый цинк затухает быстрее, чем сернистые соли щелочноземельных металлов, и продолжительность послесвечения последних больше, чем у сернистого цинка.

Несмотря на бóльшую продолжительность послесвечения, светосоставы на основе сернистых солей щелочноземельных металлов на

практике применяют редко, так как они быстро разлагаются влагой воздуха с выделением сероводорода, в результате чего срок их службы оказывается значительно меньше, чем светосоставов на основе сернистого цинка. В настоящее время практическое значение имеют преимущественно светосоставы на основе сернистого цинка.

Яркость и характер послесвечения сернистого цинка зависят от кристаллической формы его частиц и от их величины, которая, в свою очередь, зависит от температуры прокаливания. Сернистый цинк относится к веществам триморфным: он может существовать в виде аморфного вещества и в двух различных кристаллических модификациях — в виде сфалерита в кубической системе и в виде вурцита в гексагональной системе. При повышении температуры прокаливания число частиц вурцита увеличивается и при 1200° весь сфалерит переходит в вурцит. Переход сфалерита в вурцит сопровождается повышением яркости послесвечения. Повышение температуры прокаливания приводит и к увеличению размеров кристаллов сернистого цинка, в результате чего поверхностное загрязнение кристаллов уменьшается, что также увеличивает яркость послесвечения.

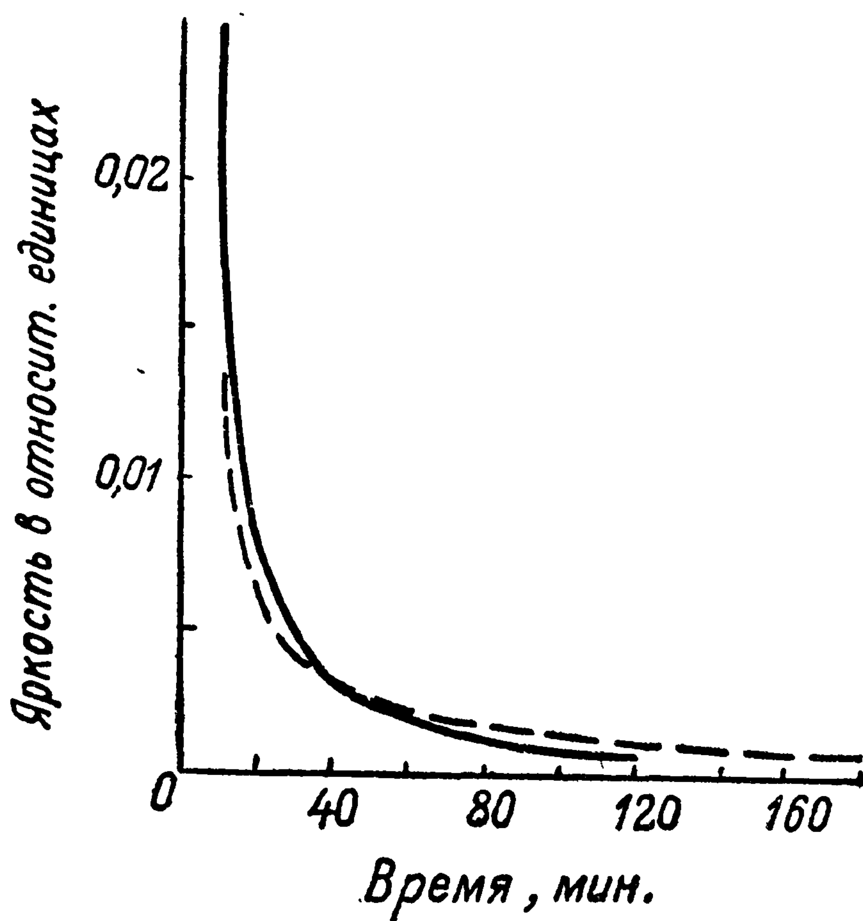


Рис. 187. Кривые затухания сернистых солей цинка и щелочноземельных металлов:

——— светосостав на основе сернистого цинка; — — — — светосостав на основе сернистых солей щелочноземельных металлов.

Лучшим активатором для сернистого цинка является медь в количестве $5 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$ *г* на 1 *г* ZnS. Избыток активатора, как уже было указано, снижает яркость послесвечения.

Светосоставы, обладающие способностью светиться без предварительного возбуждения практически незатухающим свечением, называют *светосоставами постоянного действия.*

Свечение светосоставов постоянного действия основано на явлении, открытом в 1903 г. Круксом. Экспериментируя с радиоактивными веществами, он обнаружил, что если на близком расстоянии от экрана, поверхность которого покрыта сернистым цинком, поместить крупинку соли радия, то на поверхности экрана происходят вспышки, которые легко наблюдаются в сильную лупу. Прибор для наблюдения этого явления, состоящий из маленького экрана, покрытого сернистым цинком, и сильной лупы, был назван спинтарископом, а само явление — сцинтилляцией.

Картина, наблюдаемая в спинтарископе, объясняется излучением радиоактивным веществом α-, β- и γ-частиц. α-Частицы обладают массой значительно бо́льшей, чем β- и γ-частицы. Эта масса равна массе атома гелия и несет положительный заряд. Вылетая из радиоактивного вещества с очень большой скоростью, равной примерно 15 000—20 000 *км/сек*, α-частицы ударяются о грани кристалла сернистого цинка с большой силой и, производя при этом значительное механическое воздействие, вызывают мгновенное свечение (вспышку). При очень большом числе таких вспышек поверхность кристалла сернистого цинка кажется светящейся. α-Частицы, в отличие от β- и γ-частиц, поглощаются очень тонкими слоями твердых веществ, например тонкой бумагой и даже слоем воздуха толщиной в несколько сантиметров. Поэтому свечение сернистого цинка в результате воздействия радиоактивных веществ может иметь место только в том случае, если радиоактивное вещество находится на очень близком от него расстоянии. На практике при изготовлении светосоставов постоянного действия незначительные количества радиоактивного вещества примешивают непосредственно к сернистому цинку.

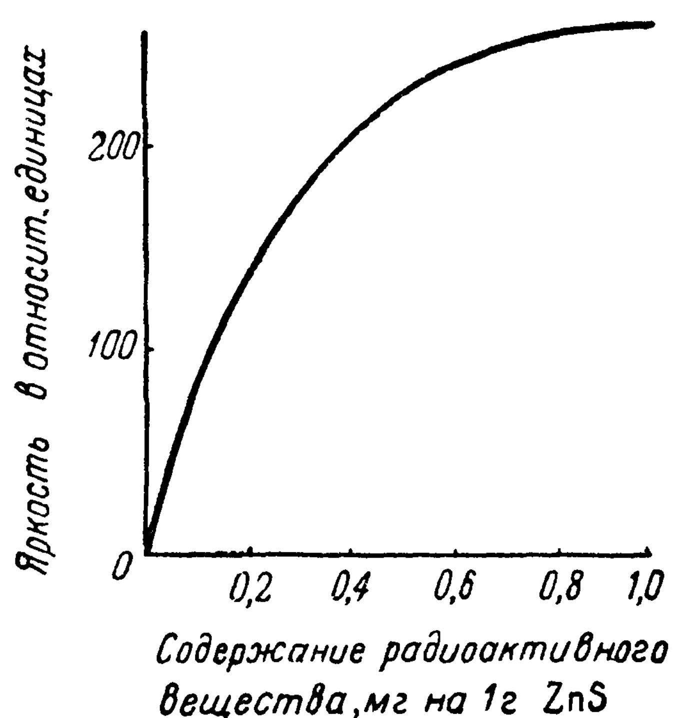


Рис. 188. Зависимость яркости свечения от количества радиоактивного вещества.

Удары α-частиц о грани кристаллов сернистого цинка являются, таким образом, причиной свечения светосоставов постоянного действия. β- и γ-Частицы также вызывают свечение сернистого цинка, которое, однако, в этом случае носит другой характер. Свечение, обусловленное β- и γ-частицами, является не большим числом отдельных вспышек, как это имеет место при сцинтилляции, вызванной α-частицами, а сплошным свечением, сходным с фосфоресценцией, вызываемой дневным светом.

Таким образом, видимое свечение светосостава постоянного действия состоит из фосфоресценции по всей его поверхности и очень большого числа отдельных вспышек (сцинтилляций), обусловленных ударами α-частиц. До 80% такого свечения происходит за счет сцинтилляции, так как в смеси α-, β- и γ-частиц, выбрасываемых радием, находящимся в равновесии с продуктами его распада, содержится 92% α-частиц и только 8% β- и γ-частиц.

Закономерности, которым подчиняются начальная яркость и скорость затухания светосоставов постоянного действия, изучались рядом исследователей. По данным Фридмана [1], начальная яркость светосоставов постоянного действия возрастает с увеличением количества радиоактивного вещества до определенного ма-

ксимума (рис. 188). Скорость затухания зависит только от величины начальной яркости (чем больше начальная яркость, тем больше скорость затухания), а так как начальная яркость зависит от содержания радиоактивного вещества, то и скорость затухания также зависит от содержания этого вещества: чем больше содержание радиоактивного вещества в светосоставе, тем быстрее идет затухание свечения. Данные Фридмана, подтверждающие наличие такой зависимости, приведены в табл. 104.

ТАБЛИЦА 104

№ образца	1	2	3	4	5	6	7
Содержание радия, *мг* на 1 *кг* ZnS	35	50	67	90	100	200	200
Максимальная яркость, относительные единицы . . .	43	44	83	102	72	180	120
Время, дни	Яркость, относительные единицы						
30	100	100	100	100	100	100	100
60	99	98	96	95	99	88	96
90	98	96	92	88	95	80	92
120	96	93	88	83	89	72	85
150	94	92	84	78	84	66	78
180	93	91	79	74	80	63	73
240	90	88	72	65	74	60	68
300	85	83	66	58	66	—	—
360	81	79	59	53	64	—	—

Из этой таблицы видно, что максимальная яркость растет с увеличением содержания радиоактивного вещества на 1 *кг* сернистого цинка. Исключение составляет образец № 5, низкая яркость которого объясняется другим качеством исходных продуктов. Падение яркости во всех случаях подчиняется указанной выше закономерности, т. е. чем выше максимальная яркость, принятая условно за 100 единиц, тем быстрее идет ее снижение.

Радиоактивное вещество, применяемое для возбуждения светосоставов, должно обладать интенсивным α-излучением, так как чем интенсивнее α-излучение, тем меньшее количество радиоактивного вещества нужно ввести в светосостав для получения определенной степени возбуждения. α-Излучение этого радиоактивного вещества должно быть в то же время достаточно продолжительным, чтобы обеспечить длительность действия светосостава. Таким требованиям удовлетворяют радий и радиоторий. Практически для изготовления светосоставов постоянного действия радий не употребляют, так как средняя продолжительность его жизни составляет более 2000 лет и, следовательно, во много десятков раз превышает

продолжительность жизни светосоставов и приборов, при изготовлении которых их применяют. В этих условиях радий используется весьма неэффективно. Кроме того, стоимость его очень высока.

В настоящее время в качестве возбудителя светосоставов постоянного действия применяют смесь радиотория и мезотория. Способностью излучать α-частицы обладает только радиоторий. Мезоторий α-частиц не излучает, присутствие же его необходимо потому, что средняя продолжительность жизни радиотория невелика (период его полураспада составляет 1,9 года), а мезоторий при распаде превращается в радиоторий; таким образом, количество радиотория все время пополняется.

Яркость светосоставов постоянного действия в первые дни после их изготовления увеличивается. Нарастание яркости происходит до тех пор, пока между радиоактивным веществом и продуктами его распада не установится равновесие. Поэтому при суждении о яркости светосостава постоянного действия рассматривают не ту яркость, которую светосостав имеет непосредственно после изготовления, а максимальную яркость, которую он приобретает после достижения равновесия между радиоактивным веществом и продуктами его распада. Эту максимальную яркость называют *начальной яркостью*. Яркость светосостава, активированного радием, достигает максимума через 20 дней после изготовления, а активированного радиотором — через 10 дней.

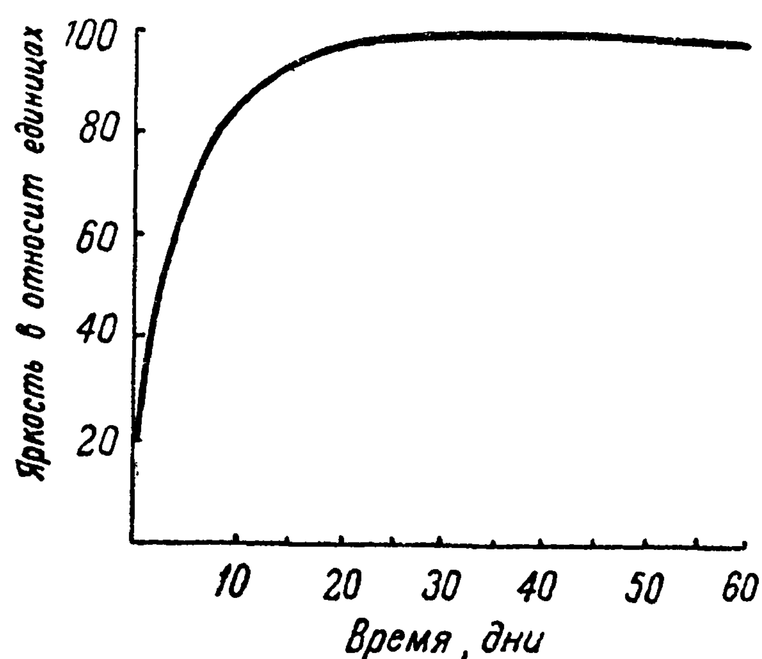


Рис. 189. Кривая нарастания яркости светосостава, активированного радием.

Нарастание яркости светосостава, активированного радием, может быть изображено, по данным Фридмана, кривой, приведенной на рис. 189.

Из большого числа теорий, предложенных для объяснения явления фосфоресценции, химические теории считаются в настоящее время устаревшими. Наиболее вероятной считается рекомбинационная теория, созданная Вавиловым, Левшиным и Антоновым-Романовским. По этой теории при поглощении света светосоставом происходит ионизация последнего, т. е. отрыв электронов от основания. В результате последующего соединения электрона с одним из ионов основания возникает свечение.

Светосоставы постоянного действия применяют преимущественно для нанесения делений и надписей на циферблаты различных приборов и аппаратов (компасов, манометров и т. п.). Надписи, сделанные составами постоянного действия, светятся в тем-

ноте ровным светом без предварительного возбуждения. Более широкое применение светосоставов постоянного действия ограничивается их высокой стоимостью, обусловленной присутствием радиоактивных веществ.

Области применения светосоставов временного действия значительно шире. В последние годы их очень широко применяют в производстве кинескопов для телевизоров. Их применяют также для изготовления светящихся в темноте надписей, указателей, для обозначения контуров проходов и лестниц, для обозначения приборов управления и щитов на электростанциях и т. д. В условиях полной светомаскировки надписи и обозначения, сделанные светосоставами временного действия, светятся. Это свечение происходит либо в результате предварительного возбуждения светосостава дневным светом, либо во время облучения ультрафиолетовыми лучами. В последнем случае свечение может продолжаться значительно бо́льший срок без заметного понижения яркости. В качестве источника ультрафиолетовых излучений обычно применяют ртутно-кварцевые лампы с колбой из так называемого черного стекла, т. е. стекла, не пропускающего видимых лучей. При включении таких ламп помещение, в котором они находятся, продолжает оставаться в полной темноте, а поверхности, покрытые светосоставами, начинают светиться.

Светосоставы временного действия применяют иногда в домашнем обиходе для обозначения выключателей, дверных ручек и т. п.

Технологический процесс

Процесс изготовления светосоставов на основе сернистого цинка состоит из следующих операций:

1) приготовление раствора соли цинка;
2) очистка раствора соли цинка;
3) осаждение сернистого цинка сероводородом;
4) фильтрация, промывка и сушка осадка;
5) введение радиоактивных добавок.

В качестве исходного продукта для осаждения сернистого цинка обычно применяют сернокислый цинк. Сырьем для изготовления сернокислого цинка служат химически чистая серная кислота и высшие сорта электролитического цинка. Лучший сорт электролитического цинка марки Ц-О содержит цинка не менее 99,9%, свинца не более 0,05%, кадмия не более 0,02% и других тяжелых металлов не более 0,03%.

Для получения раствора сернокислого цинка в фарфоровый или стеклянный сосуд загружают цинк в виде стружек или гранул и заливают его слабой серной кислотой, содержащей около 25 *г/л* H_2SO_4. Количество кислоты берут из расчета превращения в сернокислый цинк не более 50% металлического цинка. В таких условиях тяжелые металлы не переходят в раствор вследствие того, что в образующихся микроэлементах они являются катодами.

Растворение цинка в серной кислоте сопровождается выделением водорода, поэтому эту операцию следует производить под тягой. Периодически раствор нужно перемешивать. После окончания растворения цинка, что определяют по прекращению выделения пузырьков водорода, раствор фильтруют, а затем разбавляют 10—15 раз дистиллированной водой.

Очистку раствора сернокислого цинка от незначительных количеств железа, перешедшего в раствор, производят 3% перекисью водорода. Количество перекиси водорода для окисления железа определяют из расчета 0,5 *мл* 3% перекиси на 1 *л* раствора. После окисления закисного железа в окисное раствор нейтрализуют небольшим избытком чистого аммиака и нагревают до 80°, в результате чего все окислившееся железо выпадает в виде $Fe(OH)_3$.

После выпадения железа в раствор вводят стружки или опилки магния в количестве 0,5 *г* на 1 *л* и кипятят раствор в течение 2—3 час. Переходя в раствор, магний вызывает цементацию (выпадение в осадок) тяжелых металлов. После охлаждения отстоявшийся раствор сливают и добавляют к нему при размешивании воду, насыщенную сероводородом. Во время последующего продолжительного отстаивания на дне сосуда собираются последние следы тяжелых металлов в виде сернистых соединений, которые отделяют, фильтруя раствор через плотный фильтр. Из приготовленного таким образом чистого раствора сернокислого цинка сернистый цинк осаждают сероводородом. В качестве сырья для получения сероводорода используют сернистый натрий.

Перед осаждением сернистого цинка в раствор сернокислого цинка вводят химически чистую серную кислоту в количестве, необходимом для получения свободной кислоты концентрации 0,07 н., а затем через раствор, нагретый до 80°, пропускают в течение 2—3 час. сероводород. Осаждение сернистого цинка следует вести под сильной тягой.

После продолжительного отстаивания осветлившуюся жидкость сливают сифоном, сернистый цинк переносят на воронку, отсасывают возможное количество оставшейся в нем жидкости, затем тщательно промывают на воронке дистиллированной водой и сушат при 100—110°.

Для получения светосостава к сернистому цинку добавляют активатор и плавень, после чего смесь прокаливают. В качестве активатора обычно применяют медь в количестве 0,00005—0,0001 *г* меди на 1 *г* сернистого цинка. Активатор вводят или в виде спиртового раствора какой-либо соли меди в сернистый цинк, или в виде водного раствора в очищенный раствор сернокислого цинка перед пропусканием сероводорода. В качестве плавня обычно применяют хлористую соль натрия, калия, магния, кальция или бария. Перед добавкой к сернистому цинку плавень подвергают тщательной очистке многократной перекристаллизацией.

Шихту, состоящую из сернистого цинка, тщательно перемешанного с активатором и плавнем, прокаливают в течение 30—60 мин. при 900—1200° в фарфоровом неглазурованном муфеле, крышку которого обмазывают каолином. Температура и продолжительность прокаливания определяют качество получаемого светосостава. Чем выше температура и длительнее прокаливание, тем большее количество сернистого цинка переходит в форму вурцита и тем большего размера получаются кристаллы. Таким образом, и повышение температуры и увеличение продолжительности прокаливания приводят к получению светосостава с бо́льшей начальной яркостью свечения.

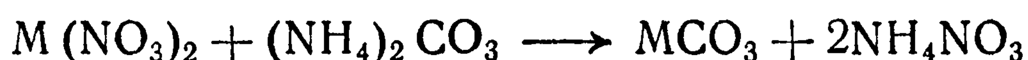
Прокаленную шихту охлаждают, а затем в ультрафиолетовом свете отбирают вручную несветящиеся участки. Остальную шихту промывают дистиллированной водой для удаления плавня, после чего светосостав сушат и отделяют крупные частицы на шелковом сите. При промывке и сушке следует избегать сильных механических воздействий (раздавливания или растирания крупных частиц), так как в результате таких воздействий яркость свечения снижается. При наличии крупных кусочков их следует раздавить пальцами или деревянным пестиком.

Для получения светосостава постоянного действия нужно светосостав временного действия тщательно перемешать с радиоактивным веществом, излучающим α-частицы. В качестве таких радиоактивных веществ применяют, как было указано выше, радий или смесь радиотория с мезоторием. Тесное соприкосновение сернистого цинка с радиоактивным веществом достигается в результате тщательного перемешивания светосостава временного действия с раствором радиоактивной соли, например бромистого радия. После высушивания светосостава радиоактивное вещество оказывается равномерно распределенным в нем. Количество радиоактивного вещества в светосоставах постоянного действия составляет на 1 *кг* сернистого цинка от 5 до 200 *мг* радия (или эквивалентное количество другого радиоактивного вещества, излучающего α-частицы). Количество радиоактивного вещества, введенного в светосостав, определяет его начальную яркость. По начальной яркости светосоставы постоянного действия делят на несколько марок.

Сернистый цинк применяют в качестве основания при изготовлении светосоставов как временного, так и постоянного действия. При изготовлении светосоставов временного действия в качестве основания используют также сернистые соли щелочноземельных металлов.

В этом случае в качестве исходного сырья применяют водорастворимые соли щелочноземельных металлов: кальций, стронций и барий в виде хлористых или азотнокислых солей, а магний в виде сернокислой соли. Эти соли прежде всего подвергают тщательной очистке, для чего растворяют их в дистиллированной воде. Раствор, содержащий солей кальция, стронция или магния около

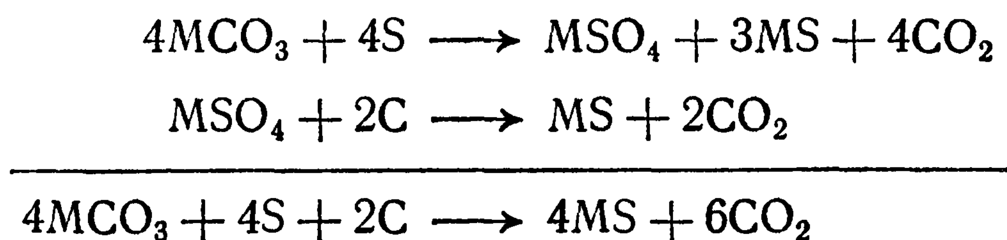
350 *г/л* или бария около 100 *г/л*, фильтруют через плотный фильтр, после чего добавляют небольшое количество (2—3 *мл*) 3% раствора перекиси водорода. Раствор соли с перекисью водорода кипятят, а затем выделяют из него отстаиванием и последующей фильтрацией выпавшие гидраты окислов железа. К очищенному раствору приливают раствор химически чистого углекислого аммония $(NH_4)_2CO_3$ и избыток аммиака до легкого запаха. Происходящая при этом реакция приводит к выпадению в осадок углекислой соли щелочноземельного металла:



$$M(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow MCO_3 + 2NH_4NO_3$$

Выпавший осадок промывают декантацией, затем переносят на фильтр и промывают несколько раз горячей водой, после чего сушат при 110—120°, а затем тонко измельчают. Высшая степень очистки достигается растворением полученной углекислой соли в химически чистой кислоте (соляной или азотной) и вторичным осаждением углекислым аммонием.

Для получения светосостава смесь полученной углекислой соли, серы и восстановителя прокаливают при 1100—1150°. Происходящие при этом реакции можно представить уравнениями:



$$4MCO_3 + 4S \longrightarrow MSO_4 + 3MS + 4CO_2$$
$$MSO_4 + 2C \longrightarrow MS + 2CO_2$$
$$\overline{4MCO_3 + 4S + 2C \longrightarrow 4MS + 6CO_2}$$

Серу, применяемую в качестве компонента шихты, предварительно подвергают очистке. Из различных способов очистки серы наиболее простым и эффективным является перегонка ее с конденсацией паров в дистиллированную воду. В качестве углеродистого восстановителя применяют сахар или крахмал.

Кроме углекислой соли, серы и восстановителя, в шихту перед прокаливанием вводят плавень и активатор. В качестве плавня применяют сернокислые соли щелочных металлов в количестве 2—3% от веса шихты. В качестве активаторов применяют Bi, Pb, Sn, Cu, Mn и другие металлы в количестве около 10^{-5} *г* на 1 *г* основания. Активатор вводят в шихту в виде 0,5% спиртового раствора.

Прокаливание шихты производят в муфельных печах. Крышки тиглей, в которые помещают шихту, не обмазывают, чтобы дать выход газам (CO_2), образующимся в результате реакции. После прокаливания тигли охлаждают, плав сортируют в ультрафиолетовом свете для удаления несветящихся корочек и комков, а затем растирают без применения значительных механических усилий пальцами или деревянным пестиком.

Для производства светосоставов на основе щелочноземельных металлов Фридман [1] рекомендует рецепты, приведенные в табл. 105.

ТАБЛИЦА 105

Состав шихты, *г*						Плавень		Активатор		Термическая обработка		Цвет свечения
$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	$MgCO_3$	S	крахмал	состав	количество, *г*	состав	количество, *мг*	температура, °C	продолжительность, мин.	
30,4	—	—	6,0	8,0	1	Na_2SO_4 K_2SO_4	1 1	Bi	1	1100	60	Фиолетовый
30,4	17,0	—	12,0	16,0	2	Na_2SO_4 K_2SO_4	2 2	Bi	2	1100	30	Синий
20,0	23,0	11,0	16,0	22,0	2	Na_2SO_4 K_2SO_4	2 2	Bi	2	1100	30	Голубой
30,4	25,2	8,5	12,0	16,0	2	Na_2SO_4 K_2SO_4	2 2	Bi	2	1100	30	Зеленый
—	—	51,4	12,0	9,0	2	Li_3PO_4	0,7	Bi	3	1100	20	Желтый
—	—	51,4	12,0	9,0	2	Li_3PO_4	0,7	Cu	3	1100	20	Оранжевый

ПИГМЕНТЫ ДЛЯ НЕОБРАСТАЮЩИХ КРАСОК

Состав, свойства и области применения

Необрастающие краски служат для защиты подводной части судов, пловучих доков и портовых сооружений от обрастания морской флорой и фауной.

Значение необрастающих красок в настоящее время очень велико; оно особенно возросло с середины XIX в., когда было начато строительство стальных судов. Стальные суда совершенно неуязвимы для древоточцев, разрушающих деревянные суда, но не могут противостоять обрастанию их подводной части представителями морской флоры и, особенно, фауны.

Обрастание подводной части судов наносит большой ущерб судоходству: оно вызывает уменьшение коммерческой скорости, значительное увеличение расхода топлива и необходимость частой докировки судна для очистки его подводной части. В южных морях обрастание происходит значительно быстрее и интенсивнее, чем в северных. Опыты показали, что за два рейса в южных морях обрастание подводной части судна принимает такие размеры, что скорость его падает на 18—20%, а расход топлива увеличивается на 29—30%.

Красок, которые полностью защищали бы подводную часть судна от обрастания, не существует. Даже такие краски, которые содержат вещества, безусловно ядовитые для животного и растительного мира (например, некоторые соединения ртути), все же не

могут предотвратить обрастание судов, так как организмы, поселившиеся на них и убитые действием ядовитого пигмента, являются для последующих представителей фауны уже значительно более безопасным грунтом. Поэтому краски, содержащие ядовитые пигменты, только отдаляют начало обрастания, но не могут предупредить его полностью.

Наиболее действенными ядами для морской флоры и фауны являются соединения ртути и меди. Действие этих соединений сказывается уже при минимальной концентрации. Так, медь при содержании ее в воде в количестве 0,0001 *г/л* убивает простейшие водоросли, а ртуть производит такое же действие при содержании ее в воде в количестве всего $1 \cdot 10^{-6}$ *г/л*. Так как действие ртути и меди, как ядов, основано на их способности свертывать белки, то очевидно, что использовать в качестве пигментов можно только такие соединения этих металлов, которые могут переходить в ионное состояние, т. е. которые непосредственно растворяются в воде или же способны образовывать с солями, содержащимися в морской воде, новые растворимые соединения.

В качестве наиболее простых и доступных соединений этих металлов для производства необрастающих красок применяют окись ртути и закись меди. Действие этих нерастворимых в воде соединений обусловлено их способностью вступать в реакцию с хлористым натрием, содержащимся в морской воде. В результате этой реакции окись ртути переходит в двойную соль состава $2NaCl \cdot HgCl_2$; в присутствии закиси меди, которая является обычным компонентом необрастающих красок, образуется более сложная соль состава $6NaCl \cdot 3HgCl_2 \cdot CuCl_2$. Обе эти соли растворяются в воде с образованием свободных ионов ртути и меди.

Для объяснения механизма действия ядовитых пигментов было предложено несколько теорий. Согласно одной теории, защитное действие этих пигментов проявляется только при непосредственном соприкосновении живого организма с ядом. Практические данные не подтверждают этой теории. Действительно, если бы ядовитое действие этих пигментов проявлялось только при соприкосновении с ними живого организма, то ничто не препятствовало бы последним добираться до судна. Погибая от соприкосновения с ядом, содержащимся в краске, эти организмы могли бы служить, как уже указывалось, безопасным грунтом для новых представителей фауны. В действительности же наблюдается, что на судах, окрашенных необрастающими красками, это обрастание начинается значительно позже и протекает значительно менее интенсивно, чем на судах, окрашенных обычной масляной краской.

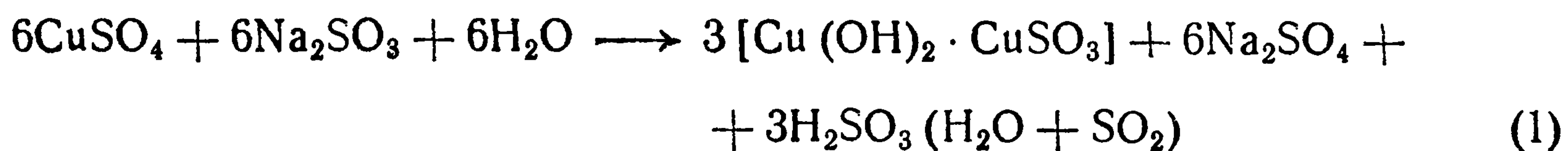
Лучше объясняет механизм действия необрастающих красок другая теория, по которой отравление живых организмов происходит в результате попадания ионов ртути и меди в органы дыхания или пищеварения, вследствие чего происходит свертывание

белка этих органов и организм погибает. По данным этой теории, защитное действие окиси ртути и закиси меди объясняется следующим образом. Вследствие диффузии морской воды в красочную пленку окись ртути и закись меди подвергаются воздействию хлористого натрия. В результате этого воздействия образуется, как было указано выше, соль сложного состава $6NaCl \cdot 3HgCl_2 \cdot CuCl_2$. Раствор этой соли, медленно диффундируя в направлении, обратном диффузии воды, создает в непосредственной близости к судну зону, содержащую ионы ртути и меди. Эта зона становится ядовитой уже при незначительном содержании в воде указанных ионов. При таком механизме действия окиси ртути и закиси меди все простейшие живые организмы, попавшие в отравленную зону, гибнут и до судна могут добраться только отдельные экземпляры. Сплошное же обрастание может начаться только после значительного обеднения слоя краски ртутью и медью. Это и наблюдается на практике — обрастание начинается с поселения отдельных экземпляров молюсков, а сплошное обрастание, значительно менее интенсивное, чем при применении обычной краски, происходит значительно позже.

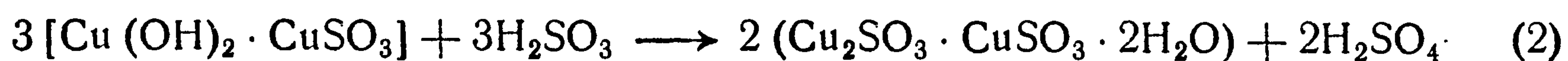
В настоящее время все необрастающие краски обязательно содержат в качестве пигментов окись ртути и закись меди. Вследствие токсичности этих соединений, особенно окиси ртути, для человеческого организма в последние годы было выполнено большое число исследовательских работ по замене окиси ртути и закиси меди другими соединениями, столь же токсичными для морской фауны, но менее вредными для человека. Задачу эту до настоящего времени разрешить не удалось.

Технологический процесс

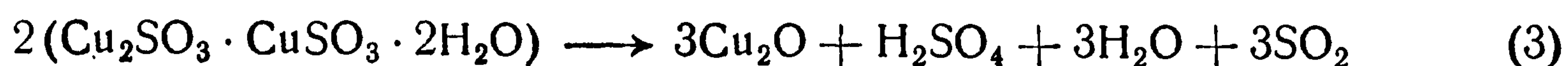
Закись меди. Принятый в настоящее время технологический процесс производства закиси меди Cu_2O основан на восстановлении медного купороса сернистокислым натрием. Восстановление медного купороса в закись меди происходит в результате следующих реакций:



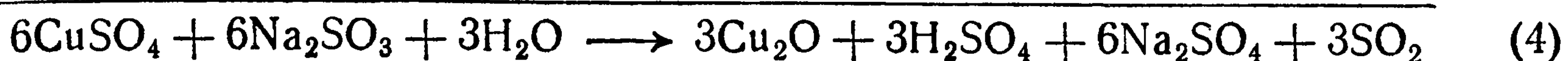
$$6CuSO_4 + 6Na_2SO_3 + 6H_2O \longrightarrow 3[Cu(OH)_2 \cdot CuSO_3] + 6Na_2SO_4 + 3H_2SO_3 (H_2O + SO_2) \quad (1)$$



$$3[Cu(OH)_2 \cdot CuSO_3] + 3H_2SO_3 \longrightarrow 2(Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O) + 2H_2SO_4 \quad (2)$$



$$2(Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O) \longrightarrow 3Cu_2O + H_2SO_4 + 3H_2O + 3SO_2 \quad (3)$$



$$6CuSO_4 + 6Na_2SO_3 + 3H_2O \longrightarrow 3Cu_2O + 3H_2SO_4 + 6Na_2SO_4 + 3SO_2 \quad (4)$$

При добавлении сернистокислого натрия к раствору медного купороса (реакция 1) выпадает коричневый хлопьевидный осадок основной сернистокислой меди. Избытка сернистокислого натрия

следует избегать, так как при этом выпадает осадок прочной комплексной соли состава $Cu_2SO_3 \cdot Na_2SO_3$, которая не разрушается даже при длительном нагревании. Образующаяся сернистая кислота реагирует затем (реакция 2) с основной сернистокислой медью, в результате чего получается комплексная соль $2(Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O)$ красного цвета. При дальнейшем нагревании эта комплексная соль разлагается (реакция 3) с выделением всей меди в виде закиси меди вишнево-красного цвета. Серную кислоту и сернистый газ, выделяющийся в результате этих реакций, нейтрализуют содой.

Для производства закиси меди в чан с лопастной мешалкой емкостью 3 *м*^{3} заливают 750 *л* воды, нагревают до 40—50° и при размешивании растворяют в ней 600 *кг* медного купороса. Далее раствор подогревают до 70° и в течение часа добавляют к нему 240 *кг* сернистокислого натрия, после чего острым паром повышают температуру до 90—95° и выдерживают ее около получаса до появления кислой реакции. Свободную кислоту нейтрализуют, добавляя в течение 3 час. 65—80 *кг* соды. Затем в таком же порядке загружают еще 80 *кг* сернистокислого натрия и 65—80 *кг* соды.

После второй загрузки сернистокислого натрия и соды медь должна выпасть в виде закиси. Выпадение меди сопровождается переходом синей окраски раствора в желто-зеленую, которая обусловлена наличием железного купороса, являющегося постоянной примесью технического медного купороса.

После выпадения всей меди в виде закиси раствор проверяют на отсутствие ионов меди; в случае их наличия в третий раз добавляют сернистокислый натрий в количестве 10—20 *кг*, после чего вводят в раствор еще 50—60 *кг* соды. Величина pH раствора во время осаждения закиси меди не должна превышать 7. При избытке соды ($pH > 7$) может образоваться основная окись меди и может выпасть в осадок гидрат закиси железа.

Полученному осадку закиси меди дают осесть, после чего сливают маточный раствор и промывают осадок 3—4 раза декантацией водой, нагретой до 70—80°. Промытый осадок отделяют от воды фильтрованием на нутч-фильтре. В готовом продукте содержится 10—15% воды, которая удаляется при перетире пасты закиси меди со связующим.

При получении закиси меди по описанному методу образуется продукт, содержащий 98—99% Cu_2O. Однако этот метод обладает рядом существенных недостатков, к которым прежде всего нужно отнести опасность отравления медью. Вторым недостатком является большой расход сырья: на изготовление 1 *т* закиси меди расходуются 3,8 *т* медного купороса, 1,75 *т* сернистокислого натрия и 1,5 *т* соды.

Для устранения этих недостатков Федотьев и Кинкульская [2] предложили получать закись меди электролизом чушковой меди.

В настоящее время разработан способ электролитического получения закиси меди, свободный от недостатков описанного выше химического метода.

Электролитическую закись меди получают в ваннах с медными электродами; электролит содержит 260 *г/л* NaCl и 1—5 *г/л* NaOH. Для равномерного износа электродов направление тока меняют каждые 2 часа. Во время электролиза происходят следующие реакции:



$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$



$$Cu + Cl^- \longrightarrow CuCl + e$$



$$CuCl + NaCl \longrightarrow NaCuCl_2$$



$$2NaCuCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Cu_2O + 4NaCl + H_2O$$

Для нормального течения электролиза нужно соблюдать следующие условия: температура ванны 65 ± 5°, плотность тока на аноде и катоде 100—150 *а/дм²*, напряжение на электродах 1,6 *в* при расстоянии между электродами 5 *см*. При этих условиях выход по току составляет 80% и полученный продукт содержит 97—98% Cu_2O.

Дно ванны устроено в виде пирамиды с желобом в вершине. В этом желобе собирается закись меди, которую периодически выпускают из ванны, не прерывая процесса электролиза.

Выпавшую закись меди отделяют от электролита фильтрованием на нутч-фильтре. Электролит возвращают в ванну, а осадок на фильтре промывают водой, после чего в виде пасты, содержащей 15—18% воды, перетирают со связующим. Во время перетира почти вся вода удаляется.

При работе по этому методу на изготовление 1 *т* закиси меди расходуется электролитической меди 0,95 *т* и хлористого натрия 0,14 *т*.

Окись ртути. Из существующих химических методов производства окиси ртути наиболее простой заключается в обработке металлической ртути азотной кислотой, а затем щелочью. Азотная кислота сначала окисляет ртуть, а потом растворяет образовавшуюся окись ртути. Происходящие при этом реакции можно изобразить следующими уравнениями:



$$2Hg + 2HNO_3 \longrightarrow 2HgO + NO + NO_2 + H_2O$$

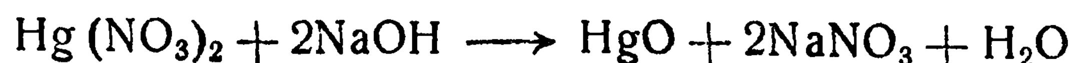


$$2HgO + 4HNO_3 \longrightarrow 2Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$$



$$2Hg + 6HNO_3 \longrightarrow 2Hg(NO_3)_2 + NO + NO_2 + 3H_2O$$

Полученный раствор азотнокислой ртути (окисной) обрабатывают при нагревании раствором щелочи:



$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow HgO + 2NaNO_3 + H_2O$$

Осадок окиси ртути промывают декантацией, после чего отделяют от воды фильтрованием на нутч-фильтре.

В СССР окись ртути не производят даже и по этому наиболее простому методу вследствие сильной токсичности всех солей ртути и опасности отравления при работе с ними.

На основании работ Кузьмина и Капустиной [3] в настоящее время разработан метод электролитического получения окиси ртути. Анодом ванны является сама ртуть, верхний слой которой для увеличения поверхности непрерывно разбрызгивается мешалкой, а катодом — графит, который оборачивают миткалем, чтобы предупредить возможное загрязнение образующейся окиси ртути. Электролитом служит раствор, содержащий 30 *г/л* NaOH и 1 *г/л* сахара. Электролиз следует вести при напряжении 2,6—3 *в* (расстояние между электродами 4 *см*), плотность тока должна составлять 2—2,5 *а/дм*^{2}, а отношение поверхности катода к поверхности анода 0,6. В этих условиях удается достичь выхода по току до 83% и получить продукт, содержащий 93% HgO.

Образующуюся окись ртути в виде суспензии сливают из ванны через отверстие, находящееся в верхней ее части; более тяжелые частицы разбрызганной металлической ртути остаются при этом в ванне. Случайно увлеченные капельки ртути отделяются отстаиванием в специальном отстойнике, из которого их возвращают в ванну; суспензию окиси ртути направляют на нутч-фильтр для отделения от электролита и промывки.

Производство окиси ртути и закиси меди относится к числу не только вредных, но и наиболее опасных, так как соли ртути и меди чрезвычайно токсичны вследствие их способности свертывать животные белки. Токсичность солей этих металлов, особенно ртути, проявляется при попадании их в человеческий организм даже в ничтожных количествах. Так, сулема опасна уже в количестве 0,1—0,2 *г*, а в количестве 0,5 *г* является смертельной. Хроническое отравление ртутью наступает при ежедневном попадании в организм всего 0,1 *мг* ртути. Даже нерастворимая окись ртути является для человека сильным ядом, так как, попав в желудок, растворяется в соляной кислоте и превращается в сулему.

С целью предупреждения возможных отравлений цех для производства окиси ртути необходимо содержать в идеальной чистоте: стены и полы должны быть совершенно гладкими, чтобы на них не могли задерживаться пыль и капли растворов; переход от стен к полу следует делать плавным, а полы — с уклоном к канализации. Стены и пол нужно часто обмывать сильной струей воды и не допускать их высыхания. Цех должен быть снабжен мощной вентиляцией.

Особое внимание следует уделять хранению металлической ртути в рабочих помещениях. Ртуть кипит при 357°, но при комнатной температуре пары ее имеют упругость 0,0013 *мм* рт. ст., в результате чего она испаряется, хотя и медленно, и попадает

в органы дыхания. Поэтому хранение ртути в рабочих помещениях должно быть категорически запрещено; если же это неизбежно по условиям производства, ртуть следует хранить под слоем воды, чтобы предупредить попадание ее паров в воздух.

Литература к главе XXXI

1. С. Фридман, А. Черепнев, Светящиеся составы постоянного и переменного действия, Изд. АН СССР, 1945.
2. Н. Федотьев, Р. Кинкульская, ЖПХ, **15**, 41 (1938).
3. Л. Кузьмин, Г. Капустина, ЖПХ, **19**, 990 (1946).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азокрасители 643, 644
Азопигменты 657—669
Азотолы 663, 684
Активная кислотность 144
Ализарин 646, 685—689
Ализариновое масло 694, 695
Алюминиевая пудра 271—276
  области применения 271, 273, 274
  производство 275, 276
  свойства 271—273
  состав 271
Анатаз 89, 131—138, 148—151, 172, 176—181
Антраценовое (каменноугольное) масло 286, 287
Аппарат Бартона 515
Ахроматическая ось 38—40

Барий сернистый, получение 201—210
Барит 201 сл.
Белила 95, 131, 244
Белое тесто 593 сл.
Белые пигменты 92, 95 сл., 264—268
Берлинская лазурь 589
Бирюзовая зелень 568
Бихромат
  аммония 531
  калия 531, 532
  натрия 531, 532
  цинка 364
Бланфикс 264—267
Бокситы 475, 476
Болотные руды 476, 478
Бронзовая синяя 589
Бронзы 32
Брукит 131—133, 150, 151

Вакуум-кристаллизатор 164
Вакуум-сушилка Венулет 329, 373, 696
Вакуум-фильтры 162, 172, 173, 187, 192
Вельц-окись цинка
  получение, схема установки 129, 130
  химические основы процесса 126—130
Виноградная чернь 303
Выцветание 83

Гематит 475, 477
Гематито-ильмениты 152—154
Гетерополикислоты 711—715
Гетит 420, 468
Гидрат
  закиси железа 419, 427
  окиси железа 420—427
  окиси хрома 529—531, 534, 536, 538—545
Гидрогематит 464, 469, 474, 476, 478
Гидролизная серная кислота, утилизация 181, 182
Гидроциклон конический 487
Гипотеза микроэлементов Де ла Рива 24, 25
Глет 505 сл.
  аккумуляторный 507, 521
  как сырье для свинцовых кронов 507
  модификация 506
  получение 515—521
  свинцовый 320, 321
  схема производства 518, 519
  требования 521
  химизм процесса 508, 515
Горелочная (огневая) камера 295, 296

Двуокись титана 131 сл.
  меление 136, 137
  модификации 131—136
  получение
    из перовскитовых концентратов 182, 183
    из сернокислого титана 155 сл.
    из сфеновых концентратов 182
    из титано-магнетитовых концентратов и шлаков 153—155, 160
    из четыреххлористого титана, методы 155, 192—194
  непигментных сортов 183, 184
  растворимость 133
  светостойкость 135, 136
  сорта 180, 181, 194
  схема производства 186—192
  сырье 134, 151—155

Двуокись титана
температура плавления 133
укрывистость 134
фотохимическая активность 136, 138
цвет, влияние примесей 135
Дисперсность, методы определения 78—83
Диффузия двусторонняя (по Акимову) 19

Железная лазурь 588 сл.
получение 600—608
применение 589, 592
свойства 589, 591, 592
состав 589, 590
требования 608
химизм процесса 593—600
Железный сурик 477, 478
Железоокисные пигменты
желтые 420—439
модификации 420
получение 421, 427
окислением железа ароматическими нитросоединениями 427—432
окислением железа кислородом воздуха 431—437
применение 422
свойства 421, 422
состав 420—422
сушка 435
химизм процесса 422—427
коричневые 464—466
красные 439—459
модификации 439
получение 458, 459
классификацией колчеданных огарков 444, 455
прокаливанием окислов железа 444, 452—455
прокаливанием сернокислого железа 444—452
сжиганием пентакарбонила железа 444, 456—459
применение 440
свойства 440
состав 440, 457
химизм процесса 440—444
природные 467 сл.
черные 460
получение 464
окислением гидрата закиси или углекислого железа 462, 463
окислением железа ароматическими нитросоединениями 463, 464
применение 460
свойства 460

Железоокисные пигменты
черные
состав 460
химизм процесса 460—462
Жженая кость 303
Жирорастворимые красители 723—725

Закись меди, получение 743—745
Закон Стокса 81—83
Зародыши
титановые 147, 170—173
железоокисные 433
Защитная окисная пленка 22
классификация по Акимову 22, 23
Зелени, смеси минеральных и органических пигментов 616, 617
Зеленое масло 285
Зеленый кобальт 552, 559
получение 560—562
требования 568
химизм 559, 560
Зелень
Пеллоуза 596
Поль-Веронезе 577
свинцовая 609
ацетатная 609, 610
нитратная 609, 610
основы процесса 611—613
получение 613—615
требования 616
цинковая 609, 616
требования 617
Шееле 569, 575, 576
Зильберглет 506

Избирательное поглощение 43, 44, 61
Известь 267, 268
Изумрудная зелень (зелень Гинье) 529, 538, 539
получение 548, 549
восстановлением хромпика под давлением 548—550
прокаливанием смеси хромпика с борной кислотой 545—547
требования 550
химизм процесса 539—545
Ильменит 151—153, 183
аппарат для разложения 157, 158
руды 152, 153
схема непрерывного разложения 159, 160
Индулины 725, 726
Интенсивность 72—74
зависимость от метода изготовления пигмента 73
зависимость от природы пигмента 73

Ион-атомы 27
Искусственная мумия (венецианская красная) 452

Кадмий
  желтый
    получение 400
      взаимодействием солей кадмия с гипосульфитом 389—390, 393—395
      осаждением солей кадмия сернистым натрием или барием 388, 389, 397—399
      прокаливанием смеси углекислого кадмия с серой 395—397
    применение 385
    свойства 384, 385
    состав 384
    требования 411
    химизм процесса 385, 386
  красный
    получение 410, 411
      прокаливанием осажденной смеси сернистого и селинистого кадмия 409—411
      прокаливанием углекислого кадмия со смесью серы и селена 406—408
    применение 401, 402
    свойства 401, 402
    состав 401
    требования 411
    химизм процесса 402—406
Кадмиевые пигменты 384 сл.
Кадмопон
  желтый 385, 393, 398
  красный 402
Канифольное мыло 716
Кассельская коричневая 482
Катанол 708, 716
Кетоны 664—669
Киноварь ртутная см. Ртутная киноварь
Кислотный фактор 145, 146, 170
Классификатор конусный 486
Кобальт
  синий (синь Тенара) 552
    получение 555, 558
      из сернокислых солей 558
      из углекислых солей 556, 557
    требования 568
    химизм процесса 553—555
  фиолетовый 552—566
Кобальт-магний розовый 568
Коксовый отгон 286
Колориметр
  ГОИ 50, 54, 55
  Максвелла 50
Коррозия
  интеркристаллитная 18
  классификация 16—18
  местная (пятнами) 17
  определение 15
  подповерхностная 18
  реакционная зона 19
  сплошная 17, 21
  точечная 17, 18
  фильмовая теория 22
  химическая 16—23
    газовая 19, 20
    механизм образования 18, 19
  электрохимическая 17, 23—30
    атмосферная 17, 29, 30
    в жидкой фазе 17
    гипотеза микроэлементов 24, 25
    скорость процесса 24
    теория 16
Коррозионная язва 17
Коррозионный питтинг 17
Корытная мойка, лопастная наклонная 485
Косантосидерит 468
Крапплаки 646, 685—698
  получение
    красного 692—697
    розового 697
    светло-красного 697
    фиолетового 697
  требования 698
  химизм процесса 687—692
Красители
  органические 640—648
    азокрасители
    антрахиноновые 644, 646, 647
    жирорастворимые 723—725
    индигоидные 644, 647
    индулины 725, 726
    кислотные 642, 700, 701
    классификация 642—644
    красители, образуемые на волокне 643
    кристаллооптические свойства 652, 653, 656
    кубовые 643, 646
    моноазо- 701—704
    нигрозины 726
    нитро- и нитрозо- 644, 647
    определение 34
    основные 642, 643, 725
    протравные 643
    прямые (субстантивные) 643, 648
    сернистые 643, 644, 647
    спектры 651—656
    спирторастворимые 721—723
    трифенилметановые 643—645
    фталоцианиновые 647
    хинониминовые 644, 645

Красители
органические
цапоновые 721—723
пигментные 657 сл.
азопигменты 657
кубовые 677—682
нитро- и нитрозокрасители 682
фталоцианиновые 669—677
черный анилин 683, 684
рациональная номенклатура 647, 648
Краски
необрастающие 727, 741—747
определение 34
светящиеся 727
термочувствительные 727—730
Красочные лаки 699 сл.
адсорбционные 718, 719
из кислотных красителей 700, 701, 704—708
из моноазокрасителей 701—704
из основных красителей 700, 708—710, 716—718
прочные (фаналевые) 710—716
технические условия 719, 720
Криптометр
Пфунда 70, 71
с фотоэлементом 71, 72
Кристаллическая решетка асимметрическая 63—65
Крона
барий-калиевые 378 сл.
свинцовые
желтые см. Свинцовые крона
красные 336 сл.
оранжевые 336 сл.
стронциевые 378 сл.
цинковые 357—377

Лазурь железная см. Железная лазурь
Лаки красочные см. Красочные лаки
Лейкосоединения 643
Лепидокрокит 420
Лимнит 468
Лимонит 468
Литопон 195 сл.
применение 197, 198
производство 228—241
свойства 196, 197
состав 196
стадии производства 200
сушка 232
схема получения 206, 207
требования 242
укрывистость 233—236
химические основы процесса 198—200
Лопарит 155
Люминесценция 730
Люминофоры 33, 730—741

Марганцовая голубая 578
получение 583—585
требования 585
химизм процесса 578—583
Марганцовая зеленая 578, 586, 587
Марганцовая коричневая 481
Марганцовая минеральная 481, 482
Марганцовая фиолетовая 578, 585, 586
Марс
желтый 421, 437, 438
получение
окислением хлористого железа воздухом 437, 438
окислением углекислого железа воздухом 438, 439
коричневый 465
красный 440—444
Маслоемкость 74—77
зависимость от дисперсности пигмента 75, 76
классификация 74
методы определения 76, 77
Массикот 506
Медные пигменты 569—577
получение 573—575
требования 575
химизм процесса 570—573
Мел 268, 269
Меление 87—89
методы борьбы 88, 89
механизм процесса 87, 88
Мельница роликовая (Раймонда) 179
Мельницы струйные (микронайзеры) 79, 80
Металлические порошки 271—276
Металлоактиватор 731—733
Метатитановая кислота 148—151
получение 167—173
прокаливание 173—181
Метод
Блюменфельда 168
Мекленбурга 168
Озуфа 259
Микроэлементы, определение 27
Милори 589, см. также Железная лазурь
Молибдат свинца 348
Монастраль синий 672, 675
Мумия 475—477
Муфели 98—107
круглые 98, 99
овальные 99—101, 105
плоскодонные 99, 100
Муфельные печи 102—108

Наполнители 699, 700
Нафтолы 663
Неаполитанская желтая 491, 492
получение, схема 493—495
химизм процесса 492, 493
Небронзящая лазурь 589, 592
Необрастающие краски 727, 741—747
получение 743—747
применение 741, 743
свойства 741, 742
состав 741—743
Нигрозины 726
Нитробензол, восстановление в анилин 428, 429

Окислительный котел 516, 517
Окись
железа
желтая 421 сл.
коричневая 464 сл.
красная 439 сл.
фиолетовая 444
черная 460 сл.
ртути 745, 746
свинца 505 сл.
хрома 530
получение
прокаливанием гидрата окиси хрома 534—536
прокаливанием соединений шестивалентного хрома 536, 537
требования 538
химизм процесса 530—534
Окраска тел 43, 44
Органические красители см. Красители органические
Органические пигменты 640 сл.
классификация 649, 650
методы анализа 651, 652
светостойкость 650, 651
спектры поглощения 652, 656
Ортотитановая кислота 148
Охра 469—473
красная 479

Парижская синяя 589, см. также Железная лазурь
Печи
Ветерилля 118—120
вращающиеся 113—116, 130
Грум-Гржимайло 629—631
для окисления глета в сурик 522, 523
для получения термической сажи 300
камерная 634, 635
муфельные 102—108, 237—239
электрические 121, 122
Перовскит 154, 155
Пигментные красители см. Красители
Пигменты
ахроматические 92
белые 92, 95 сл., 264—268
дисперсность 78—83
для необрастающих красок 727, 741—747
для светящихся красок 727
для термочувствительных красок 727
железоокисные
искусственные 419 сл.
природные 467 сл.
желтые 305
зеленые 529 сл.
смешанные 609—617
ингибитивные 31, 33
интенсивность см. Интенсивность
кадмиевые 384 сл.
классификация 91—93
кобальтовые 551 сл.
красные 305
кроющие 67
лессирующие 67
люминофоры 33
марганцовые 578—587
маслоемкость см. Маслоемкость
медные 569—577
синие 577
меление см. Меление
назначение 15 сл.
нейтральные 31
определение 34
оранжевые 305
органические 640 сл.
основные свойства 15 сл.
потемнение, методы определения 86, 87
применение 30—34
пудры 32
светостойкость см. Светостойкость
свинцовые 491—504
серые 271—276
синие 529 сл.
спектрофотометрические кривые 56, 57
степень потемнения, определение 86, 87
стимуляторы 31
сушка в кипящем слое 373
термоскопические 33
термочувствительные
необратимые 728—730
обратимые 727—729
укрывистость см. Укрывистость
фиолетовые 529 сл.
химический состав 89—91

Пигменты
  хроматические 92, 93
  хромовые 529 сл.
  цвет, зависимость от структуры кристаллической решетки 61—66
  целевого назначения 727 сл.
  черные 271, 277—304
Плавильный котел 515, 516
Плавни 731, 732
Пленка
  влагопроницаемость (по Акимову) 31
  методы изоляции 23
  оптические явления 45—47
  отражение 46
  старение 32
  ход световых лучей 46, 47
Плюмбат кальция 501, 502
  получение, схема 504
  химизм процесса 502, 503
Прибор Эванса 26
Природные пигменты
  железоокисные
    желтые 467—474
    коричневые 479—482
    красные 474—479
    получение 482—490
    сырье, переработка 483—489
    требования 490
Проводимость 27, 28
Пудры 32
Пуссьера 210, 211

Ртутная киноварь
  получение
    мокрым методом 415—417
    сухим методом 417
    схема 418
  применение 412, 413
  свойства 412, 413
  состав 412
  требования 418
  химизм процесса 413—415
Руды
  болотные 476, 478
  гематитоильменитовые 152—154
  ильменитовые 152, 153
  обогащение 153
  титаномагнетитовые 152, 153
  электроплавка 153, 154
Рутил 89, 131—138, 149—153, 176—180

Сажа 277 сл.
  ацетиленовая 278
  газовая
    канальная (швеллерная) 278, 294—298
    печная 278, 294, 298, 299
Сажа
  ламповая 278, 285—292
    схема получения 287—291
  пламенная 278
  применение 278, 283
  производство, теория процесса 283—285
  свойства 278—282
  состав 278—282
  строение кристаллита 280
  термическая 278, 294, 299—302
  форсуночная 278, 285, 293, 294
Свет
  монохроматический 36
  теории 35
Светостойкость 83—87
  метод определения 84—87
Светящиеся составы
  возбудители 736
  временного действия 732
  получение 737—741
  постоянного действия 733
  применение 730—737
  свойства 730—732, 734
  состав 730, 732
  яркость 733—736
Свинец
  азотнокислый 320, 322, 323, 325, 328
  сернокислый 348—350
  уксуснокислый 320, 321, 324
  хлористый 320, 322
  хлорокись 322
Свинцовая зелень 611
Свинцово-молибдатный крон 345—356
  получение, методы 353, 354
  производство, химизм процесса 346—356
  свойства 345, 346
  состав 345
  требования 356
  установка для получения 353
Свинцовые белила 244 сл.
  некарбонатные 262, 263
  применение 244, 245
  свойства 245
  состав 244, 245
  способы производства 245—253
Свинцовые крона
  желтые 397 сл.
    осаждение 326
    применение 307, 310
    производство 320—334
    рецептуры 327, 328
    свойства 307—310
    сорта 307, 308
    состав 307
    схема получения 333, 334

Свинцовые крона
желтые
технические условия 335
химизм процесса 310—320
красные 336 сл.
производство 344, 345
состав 343
оранжевые 336—343
получение, химизм процесса 337—343
применение 337
свойства 336
состав 336
Свинцовые окислы 505 сл.
модификации 505, 506
получение
глета 515—521
сурика 521—526
применение 505, 507
свойства 505, 507
состав 505, 506
химизм процесса 508—515
Свинцовый сурик 505 сл.
Селен 92, 403 сл.
Серная кислота гидролизная 181, 182
Сернистая ртуть, модификации 413—415
Сернистый барий 201—210
Сернистый цинк 196—200
Сернокислое железо
обезвоживание во вращающихся печах 444, 445
прокаливание в кипящем слое 445—447
Сигнальные накраски 728, 729
Сиена 469, 473, 474
красная 479
Ситовой анализ 80—83
Смешение цветов 45
Смоляные лаки 717
Слоновая кость 303
Солнечная шкала 85
Спектрофотометры 56
Спинтарископ 733, 734
Спирторастворимые красители 721—723
Способ
Ветерилля 95, 98, 116—121, 126, 128
Лукова 252
муфельный 98—113
Шпитальского 246, 249, 253
Стальная синяя 589
Старение растворов 145
Стронциевый крон 378, 379
Ступы для измельчения фольги 275
Сульфат натрия, выделение из раствора цинковых солей 225, 226
Сульфат свинца 348—350
Сульфопон 242, 243
Сурик
железный 477, 478
свинцовый 505 сл.
получение 519, 521—526
Сушилка с вращающимися полками 329, 330
Сушилки ленточные 232—235
Сфен 154, 155
Сцинтилляция 733

Таннин 708, 716
Теневые ряды 39
Теория
коррозии
фильмовая 22
электрохимическая 16
света 35
трехцветных цветовых ощущений (Гельмгольца) 40
Термочувствительные составы 727—730
Титан
гидраты окиси 147, 148
двуокись 131 сл.
сернокислые соли 139—147
двойные 141, 142
сернокислые растворы 162—164
гидролиз 145—147, 167—171
получение 156—166
старение 145
Титанилсульфат 139—144
Титановые белила 131 сл.
смешанные, методы получения 184, 185
Титановые кислоты 148
Титановые пигменты 131
Титаномагнетиты (руды) 151—153
Титано-бариевые пигменты 131, 185, 186
Титано-кальциевые пигменты 131, 186
Титано-магниевые пигменты 131, 186
Треугольник Ньютона 57—59, 61

Углекислый газ, производство 258—261
Укрывистость (кроющая способность) 67—72
зависимость от количества отраженного света 68
зависимость от кристаллической структуры 68, 69
зависимость от степени дисперсности пигмента 69
методы определения 70—72
смешанных пигментов 69
требования 72

Ультрамарин
белый 622
малокремнистый 619—622
малосернистый 619—622, 625
марки 637
механизация обжига 633, 634
многокремнистый 620, 622
многосернистый 620, 622
печи для обжига Грум-Гржимайло 629—631
камерная 634, 635
получение способом
бестигельным 633—635
муфельным 626, 627
содово-серным 618, 626
сульфатным 618, 626
тигельным 626, 627
применение 618, 621
свойства 618—620
состав 618—621
схема получения 634, 636
требования 637
химизм процесса 621—626
Ультрамарин-полуфабрикат 627—629
переработка в пигмент 632, 633
Умбра 479, 480

Фаналевые красители 650, 710, см. также Красители
Фильтр(ы)
вакуумные 162, 172, 173, 187, 192
Коттреля 448
мешочно-гравитационные 166, 167
мешочные 108—111
со шнуровым съемом 230, 231
Фиолетовый кобальт 552
светло-фиолетовый 567
темно-фиолетовый 565, 566
Флуоресценция 730, 731
Фосфоресценция 731, 734
Фотоколориметр 50
Фотохимическая активность 136, 138
Фталоцианины см. Красители

Хлорокись свинца 322
Хромат
барий-калиевый 380
получение 381—383
свинца 307
модификация 312—315, 348
получение 310, 311
рентгенограммы 313
Хроматы цинка 358 сл., см. также Цинковые крона
Хромовый ангидрид 531
Хромогены 641
Хромофоры 65, 641

Цапоновые красители 721—723

Цвет
влияние дисперсности пигмента 65, 66
измерение 48—57
пигментов 61—66
повышение 64, 65
понижение (углубление) 64
чувствительность нервных центров 40—43
яркость 66
Цвета
ахроматические 36, 37
графическое изображение 57—61
дополнительные 42
насыщенность (чистота) 37, 49
нейтральные серые 36, 38
определение
вертушкой Максвелла 50—53
колориметром ГОИ 50, 54, 55
фотоколориметром 50
систематика 36—40
сложные 42
смешение 45
спектральные 38
тона 36, 37, 48, 49
хроматические (цветные) 36—38
яркость (светлота) 36
Цветовой график 60, 61
Цветовой конус 38
Цветовой круг 37, 39
Цветовые ощущения 40—42
теория Гельмгольца 40
Центрифуга
Берд 179
с пульсирующей выгрузкой 164, 165
Церулеум (небесно-голубой) 552, 562, 563
получение 563—565
химизм 563
Цианамид свинца 495—497
получение, схема 499—501
требования 501
химизм процесса 497—499
Цинк
вельц-окись, состав 211
сернокислый (цинковый купорос)
получение
осаждением 210—220
хлорирующим обжигом 220—227
Цинковая пыль 276
Цинковые белила 95 сл.
ветерильные, требования 120, 121
муфельные, требования 112
получение на вращающихся печах 113—116
применение 96, 97
свойства 96, 97

Цинковые белила
  состав 96, 97
  способы производства
    мокрые 97, 122—126
    сухие 97—122
  химические основы процесса 97
Цинковые крона
  грунтовочные 372, 376
  молярные 371, 376
  осаждение 375
  применение 357, 363
  производство 370—376
  рентгенограммы 362, 363
  свойства 357, 359
Цинковые крона
  состав 357, 359
  схема получения 374
  требования 377
  химизм процесса 364—370

Черни 277, 302, 303

Швейнфуртская зелень 569, 576, 577
Шмальта (кобальтовое стекло) 552
Шпинели 551

Щелочеустойчивые лазури 591